

Atomová a jaderná fyzika

Fyzika elektronové obalu atomů a interakce atomů

Fyzika atomového jádra a fyzika elementárních částic

Obsah

TÉMA 2

(atomová fyzika)

- Řešení SR pro atom vodíku
- Víceelektronové atomy
- Interakce atomů

Téma 2

- Řešení SR pro atom vodíku ... 61
- Víceelektronové atomy 79
- Interakce atomů 99

Téma 2

Model atomu vodíku na bázi kvantové fyziky

Řešení SR pro atom vodíku 61

- Kvantová čísla 64
- Znázornění atomových orbitalů 66
- Experimentální důvody pro zavedení spinu 69
 - Sternův-Gerlachův pokus 69
 - Einsteinův-de Haasův pokus 73

Téma 2

Popis atomů s více elektrony na bázi kvantové fyziky

Víceelektronové atomy 79

- Výstavba elektronového obalu atomu 81
- Atom v elektrickém a magnetickém poli 86
 - Starkův jev 86
 - Zeemanův jev 87
 - Magnetický moment atomu 88
- Zpřesnění popisu spekter atomů 91

Téma 2

Chemická vazba mezi atomy – vznik molekul

Interakce atomů *99*

- Podmínky vzniku chemické vazby *100*
- Dvouatomové molekuly *103*
- Víceatomové molekuly *105*

Téma 2

Molekula z pohledu atomové teorie a kvantové fyziky

- Molekula vodíku řešená metodou valenční vazby
106
- Spektra molekul *112*
- Vibrace molekul *114*
- Rotace molekul *115*

SR pro atom vodíku

Kartézské – pravouhlé souřadnice (x , y, z)

Vlnová funkce – závisí na souřadnicích
**NEZNÁMÁ V SCHRÖNGEROVĚ
ROVNICI**

**Operátor kinetické
energie**

**(Operátor) potenciální
energie**

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

Planckova
konstanta

Hmotnost
elektronu

Coulombický potenciál mezi protonem a
elektronem úměrný součinu jejich nábojů
(elementárních elektrických nábojů e) a nepřímo
úměrný jejich vzdálenosti.

**Energie
systému
NEZNÁMÝ
PARAMETR**

Laplaceův operátor v kartézských souřadnicích
(derivujeme podle těchto souřadnic)

Jak řešit SR ?

- Pokud je rovnice zapsána v kartézských souřadnicích – **nelze provést separaci proměnných x, y, z** , tj. hledat řešení $\Psi(x, y, z)$, jako součin $\Psi(x) \Psi(y) \Psi(z)$.
- Operátory v rovnici by musely jít upravit nejlépe jako součet tří členů závislých postupně na x, y, z
- **Laplaceův operátor** v kartézských souřadnicích má takový tvar

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

- **Coulombickou interakci takto upravit nelze !**



$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Obvyklý trik

- Pokud nelze rovnici separovat, provedeme v ní vhodnou substituci souřadnic x, y, z .
- Po substituci členy (operátory) v rovnici závisí již na nových souřadnicích a současně se změnil jejich tvar
- Pokud byla substituce vhodně zvolena, je tento tvar takový, že separace již je možná.
- Protože potíže činí sféricky symetrický coulombický potenciál, použijeme sférické souřadnice.

Sférické souřadnice

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

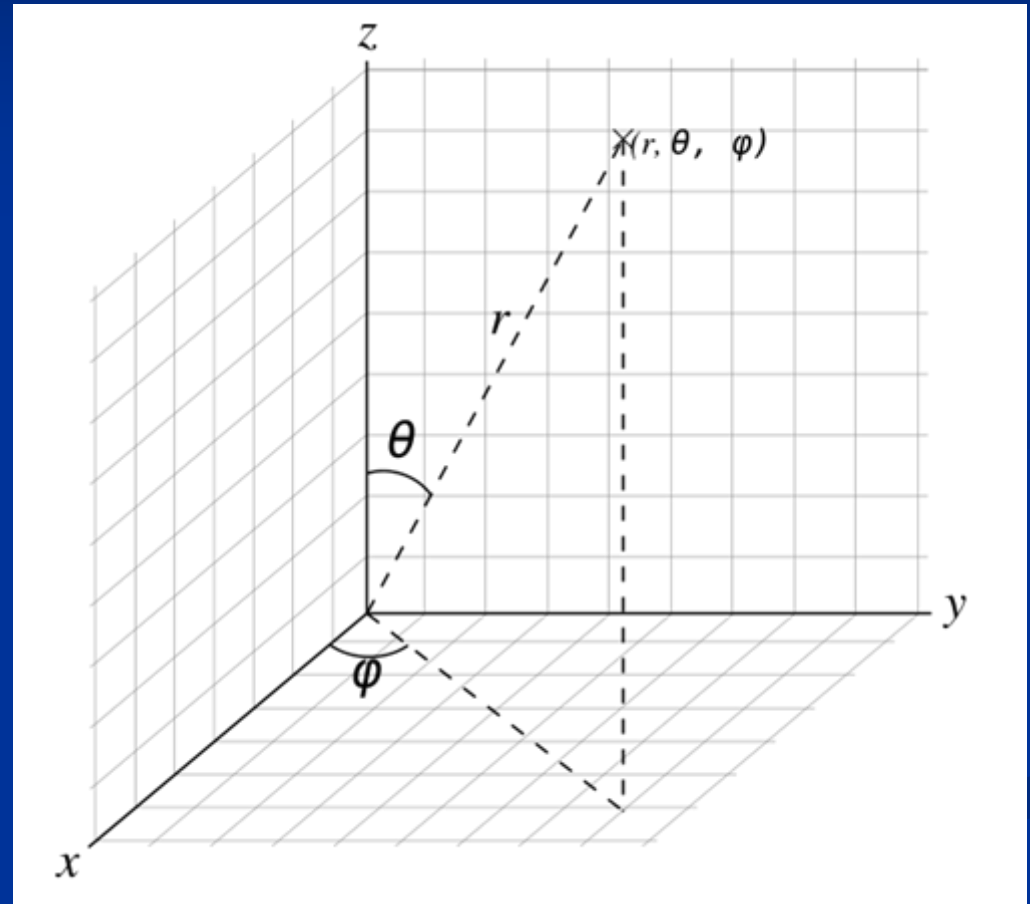
$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} 2(y, x),$$

$$\theta = \arccos \left(\frac{z}{r} \right),$$

$$0 \leq \theta \leq \pi \text{ a } 0 \leq \varphi < 2\pi$$



Separovatelnost členů

- **Coulombický potenciál závisí**

ve sférických souřadnicích **jen na r** ,
což je vzdálenost elektronu od protonu,
lze jej přímo separovat

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$$

- **Pozor** – substituci musíme provést také

v Laplaceově operátoru, který tak získá komplikovanější tvar

$$\Delta_{r,\vartheta,\varphi} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right),$$

ten ale také **umožní SR po vhodné úpravě separovat**

Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích

(metrický tenzor, Jacobián transformace a Lamého koeficienty)

Kartézské souřadnice

$$ds^2 = dx_i dx^i$$

Vzdálednost dvou (nekonečně blízkých) bodů v prostoru

$$x_1 = x \quad x_2 = y \quad x_3 = z$$

$$\sum_{i=1}^3$$

$i = 1, 2, 3$

$$x_i = x_i(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$$

Křivočaré souřadnice

$$ds^2 = \frac{\partial x_i}{\partial \xi^j} \frac{\partial x_i}{\partial \xi^k} d\xi^j d\xi^k$$

$$dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial \xi^j} d\xi^j$$

transformace

Metrický tenzor g_{jk}

Einsteinovo sumační pravidlo - sčítáme přes dvojici stejných indexů i či též j (jen pokud se index nenachází i na levé straně). Součet přes i ze chápat i jako skalární součin $(dx, dy, dz) \cdot (dx, dy, dz)$

Jacobiho matice J
= matice s prvky $\frac{\partial x_i}{\partial \xi^j}$.

Jacobián transformace
= $\det(J) = \sqrt{\det(g_{ij})}$ $g_{ij} = [J^T J]_{ij}$

Ortogonální souřadnice

$$ds^2 = \sum_{k=1}^3 (h_k dq_k)^2$$

Metrický tenzor má nenulové jen diagonální členy g_{kk} .

Lamého koeficienty

$$h_k(\mathbf{q}) \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{g_{kk}(\mathbf{q})}$$

Kartézské i sférické souřadnice jsou ortogonální

Pro sférické souřadnice

$$q_1 = r$$

$$q_2 = \theta$$

$$q_3 = \varphi$$

$$x_1 = x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$x_2 = y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$x_3 = z = r \cos \theta$$

$$h_1 = 1$$

$$h_2 = r$$

$$h_3 = r \sin \theta$$

$$h_k = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial q_k}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial q_k}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_3}{\partial q_k}\right)^2}$$

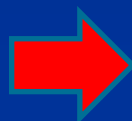
Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích (1. a 2. derivace)

Kartézské souřadnice

Ortogonální souřadnice

Složky operátoru nabra ∇

$$i = 1, 2, 3 \quad \frac{\partial}{\partial x_i}$$



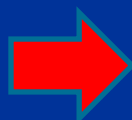
$$i = 1, 2, 3 \quad \frac{1}{h_i(q_1, q_2, q_3)} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

Laplaceův operátor Δ
(Einsteinova sumace)

Lamého koeficienty

h_i

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_i}$$



$$\sum_{i=1}^3 h_1 h_2 h_3 \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{h_1 h_2 h_3}{h_i} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

Přímý výpočet pro sférické souřadnice např.:

<http://planetmath.org/derivationofthelaplacianfromrectangulartosphericalcoordinates>

SR H ve sférických souřadnicích

POZOR - **Laplaceův operátor**

ve sférických souřadnicích
nekopíruje tvar v souřadnicích
kartézských

Potenciální energie má velmi
jednoduchý tvar, závisí jen na jedné
souřadnici r

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{r,\vartheta,\varphi} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \right) \Psi(r, \vartheta, \varphi) = E \Psi(r, \vartheta, \varphi)$$

POZOR - **Vlnová funkce** je nyní funkcí
sférických souřadnic

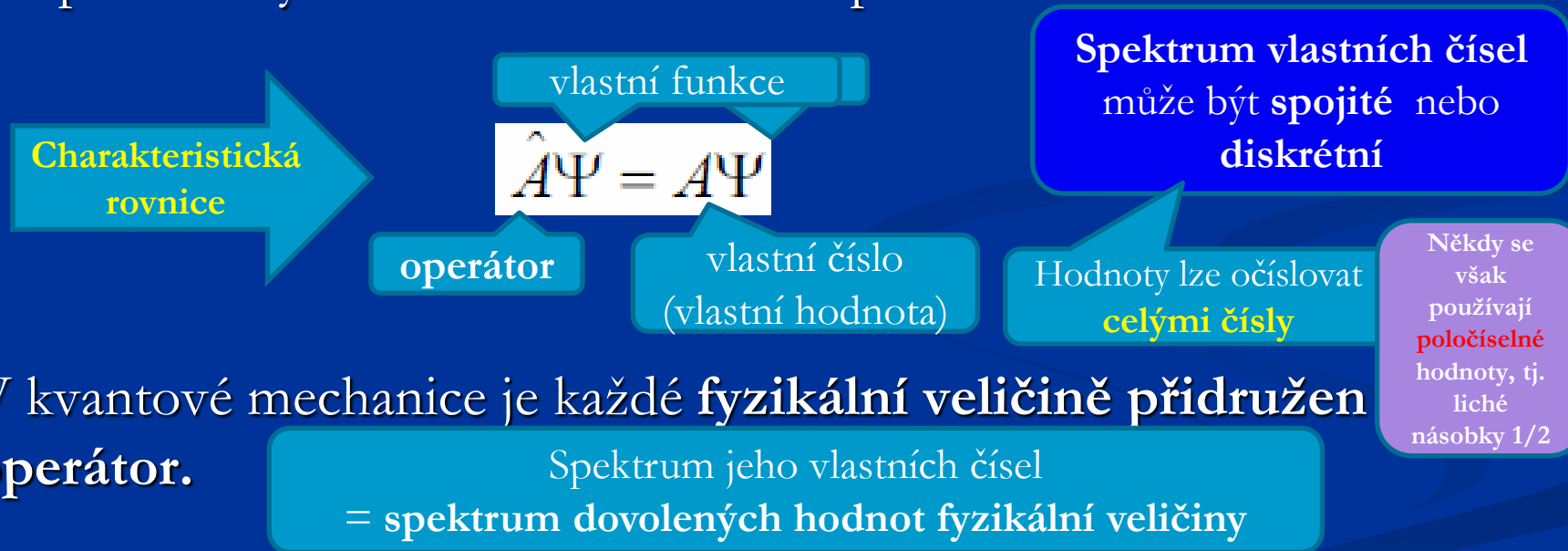
Rovnice má nenulové řešení jen pro některé tzv.
dovolené energie (vlastní čísla) – jejich soubor je
spektrum dovolených energií atomu vodíku

Poznámky k řešení SR pro atom vodíku (hledání vlastních čísel a funkcí – spektrum fyzikální veličiny)

- Řešíme bezčasovou SR

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

- Jde o speciální případ řešení úlohy na řešení **vlastních čísel** a jim přidružených **vlastních funkcí** operátoru



- V kvantové mechanice je každé **fyzikální veličině** přidružen **operátor**.

Spektrum jeho vlastních čísel
= spektrum dovolených hodnot fyzikální veličiny

Spojité spektrum → Fyzikální veličina není kvantována (podobně jako v nekvantové fyzice)

Diskrétní spektrum → **Kvantování** → Hodnoty číslovány kvantovými čísly

Poznámky k řešení SR pro atom vodíku (určení stavu v kvantové mechanice)

- Stav určuje konkrétní **vlnová funkce**

Lze z ní určit jen hustoty
pravděpodobnosti výskytu částic,
nikoliv jejich přesnou polohu

- Pokud by dané dovolené hodnotě energie odpovídala **právě jedna funkce** (normovaná) – stačí k určení konkrétního stavu tato hodnota energie.

Nedegenerovaná
energie

- Pokud existuje **více vlastních funkcí k dané vlastní hodnotě energie**, hodnota energie nestačí k určení stavu částice.

Degenerace
v energii

- Pro **plné určení stavu** (jednoznačné určení vlnové funkce) musíme udat hodnoty **m dalších hodnot zachovávajících se fyzikálních veličin.**

Úplný systém
fyzikálních veličin
 *m – stupeň volnosti
kvantového systému*

- Tyto veličiny musí být všechny **měřitelné současně, neplatí pro ně Heisenbergovy relace neurčitosti.**

Operátory veličin komutují
(lze zaměnit jejich pořadí)

- Hodnota diskretní fyz. veličiny je určena **kvantovým číslem** prostřednictvím formule zvané **kvantovací vztah.**

Stav postačí určit
kvantovými čísly fyz. veličin

Poznámky k řešení SR pro atom vodíku (úplný systém fyz. veličin pro atom vodíku)

Řešení SR

tj. vlastní funkce Hamiltoniánu

hledáme jako společné vlastní funkce

Operátor momentu hybnosti

$$\hat{\vec{l}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \vec{r} \times -i\hbar\nabla$$

■ velikosti

$$|\hat{l}| = \sqrt{\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2} = \sqrt{-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]}$$

■ z-tové komponenty

$$\hat{l}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Ve sférických souřadnicích

orbitálního momentu
hybnosti elektronu

V kartézských souřadnicích

Komutační
relace:

$$|\hat{l}| \hat{l}_z - \hat{l}_z |\hat{l}| = 0$$

Dovolená hodnota $|\hat{l}|$

Dovolená hodnota l_z

Lze měřit
současně

Charakteristické
rovnice

$$|\hat{l}| \Psi = \sqrt{l(l+1)} \hbar \Psi \quad \hat{l}_z \Psi = m \hbar \Psi$$

$P_{l,m}(x)$
Legendrový
polynom

Řešení Ψ – kulové (sférické) funkce $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \text{konst.} \cdot e^{im\varphi} P_{l,m}(\cos(\theta))$

Substituce $\cos(\theta)$ za x

Poznámky k řešení SR pro atom vodíku (separace proměnných v SR)

- Řešení hledáme ve tvaru $\Psi(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
- Po separaci 3 proměnných máme 3 charakteristické rovnice

Řešení už známe: $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

$$\hat{l}^2 \Psi = \sqrt{l(l+1)} \hbar \Psi \quad \hat{l}_z \Psi = m \hbar \Psi$$

- Pro radiální část R lze pak dostat

Dovolené hodnoty celkové energie

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{1}{r^2} l(l+1) \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] R(r) = E R(r)$$

$$E_n = E_0 \frac{1}{n^2}$$

Stejný kvantovací vztah jako v Bohrově modelu

Závislost na l

Vlastní funkce R jsou číslovány l a n

Závislost na n

Tvar řešení SR pro atom vodíku (souhrn)

$$\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

- R je **radiální část vlnové funkce**
- Y je **angulární (úhlová) část vlnové funkce.**
- Čísla n , l a m jsou tzv. **kvantová čísla**, která číslují postupně dovolené hodnoty **celkové energie**, **velikosti orbitálního momentu hybnosti** a jeho **z-ové složky**

Atomový orbital

- Vlnová funkce atomu určená hodnotami kvantových čísel n , l a m se označuje jako **atomový orbital**.

Určuje stav elektronu v atomu (bez ohledu na spin elektronu)

$$\Psi_{nlm}$$

Kvantová čísla určují AO jednoznačně, a tak určují i stav elektronu (místo vlnové funkce)

Poznámka: V klasické fyzice je pohybový stav částice určen její polohou a rychlostí, avšak v kvantové fyzice dává maximální informaci o fyzikálním stavu elektronu jeho vlnová funkce. Známe-li stav systému určíme i hodnoty (v kvantové mechanice střední hodnoty) dalších fyzikálních veličin např. energie.

Kvantová čísla

- Popisují (určují) stav elektronu v atomu
- Mohou nabývat pouze určitých hodnot.
- K úplnému popisu jsou potřeba 4 kvantová čísla
 - **Hlavní kvantové číslo - n**
 - **Vedlejší kvantové číslo - l**
 - **Magnetické kvantové číslo - m**
 - **Spinové kvantové číslo - m_s**
- **Kvantová čísla** odpovídají fyzikálním veličinám, které se zachovávají a je možné současně změřit.
- **Dovolené hodnoty** fyzikálních veličin jsou číslovány těmito kvantovými čísly.
- Vztah umožňující z hodnoty kvantového čísla určit hodnotu fyzikální veličiny – **kvantovací vztah**.

Z řešení SR pro atom vodíku

Zavedení **spinu** vysvětlíme později

Hlavní kvantové číslo

- může nabývat hodnot 1, 2, 3, 4, ... (alternativní značení K, L, M, N, O, P, Q, ...)
- Určuje tzv. **slupku atomu** (všechny atomové orbitály se stejným n patří do téže slupky).
- V elektrostatickém přiblížení čísluje **dovolené hodnoty energie**

Elektrostatické přiblížení – popis interakce elektronu s jádrem jen coulombickým potenciálem. Při započtení relativistických korekcí nebo v elektrickém a magnetickém poli závisí energie i na dalších kvantových číslech

$$E_n = E_0 \frac{1}{n^2}$$

Stejný vztah jako v Bohrově modelu (v něm je ale stav elektronu popsán klasicky)

Vedlejší kvantové číslo

- může nabývat hodnot 0, 1, 2, 3 až $n - 1$ (alternativní značení s, p, d, f, g, h, i, k, l...), kde n je hlavní kvantové číslo.

s, p, d, f – dle značení spektrálních čar - *sharp, principal, diffuse, fundamental*, (dáno např. vzhledem ve spektroskopu), dále dle abecedy

- Určuje tzv. **podslupku** dané slupky. Tedy n -tá slupka se skládá z n podslupek. Všechny atomové orbitály dané slupky, tj. s určitým n , které mají určeno i l , patří do l -té podslupky, n -té slupky.
- Hodnota l určuje dovolené hodnoty **velikosti orbitálního momentu hybnosti** $|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar$
- V případě započtení relativistických korekcí závisí hodnota energie i na kvantovém čísle l .

Magnetické kvantové číslo

- může nabývat pouze následujících hodnot $-l, -l+1, -l+2, -l+3, \dots, -3, -2, -1, \mathbf{0}, +1, +2, +3, \dots, l-3, l-2, l-1, l$ (alternativní značení $\dots, -\delta, -\pi, \sigma, \pi, \delta, \varphi, \gamma, \iota, \kappa, \lambda, \dots$, kde σ odpovídá $m = 0$).
- Spolu s hlavním a vedlejším kvantovým číslem určuje **atomový orbital**. V l -té podslupce může být pouze $2l+1$ orbitalů
- Hodnota m čísluje dovolené hodnoty **z -ové složky orbitálního momentu hybnosti:**

$$l_z = m\hbar$$
- Pojmenování magnetického čísla má svůj původ ve skutečnosti, že na něm závisí energie atomu v magnetickém poli (viz ***Zeemanův jev***).

Magnetické spinové číslo

- Pro elektron může m_s nabývat hodnot $+1/2$ a $-1/2$

$$s_z = m_s \hbar$$

- Určuje hodnotu **z-ové komponenty tzv. spinu** (vlastní moment hybnosti) elektronu

$$s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

- **Velikost spinu** souvisí s kv.č. s , které má pro elektron hodnotu $1/2$

$$|\vec{s}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$$

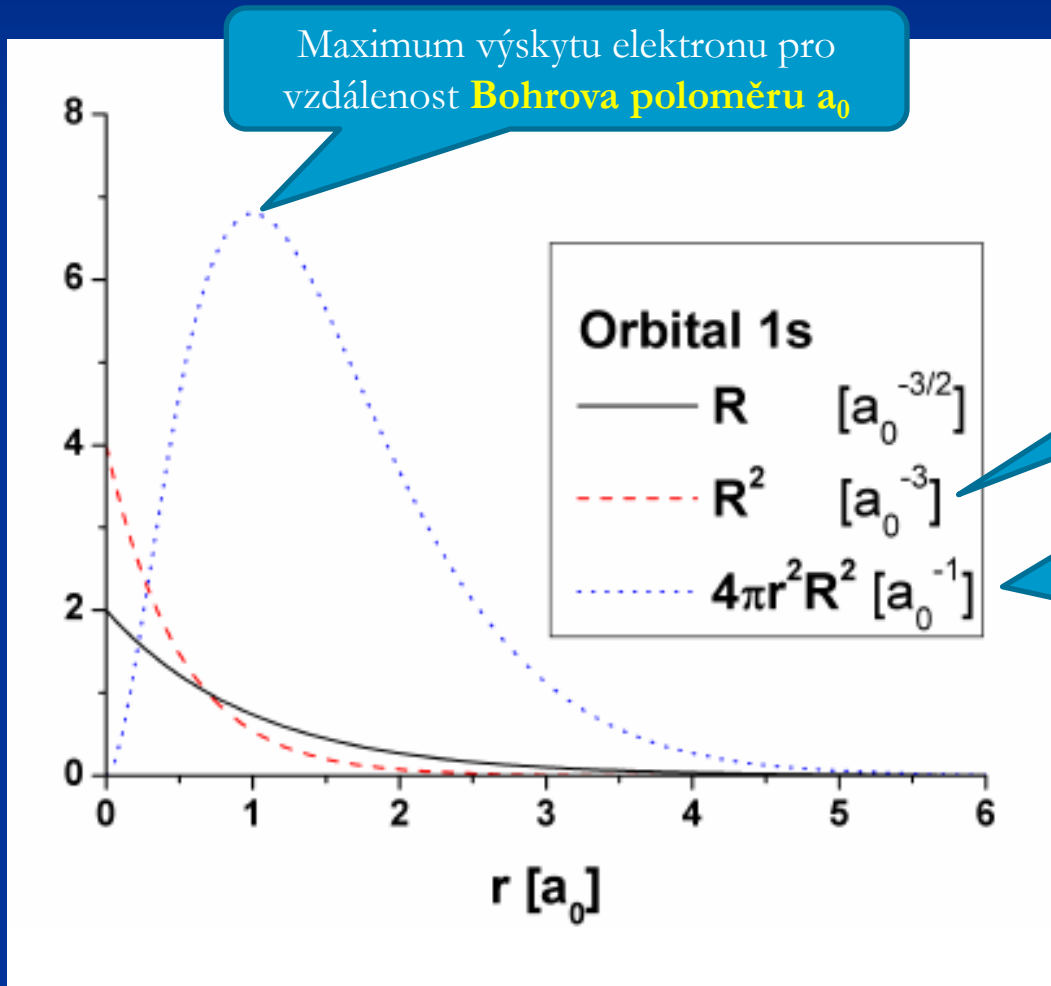
$$|\vec{s}| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

Radiální část AO

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2a_0^{-3/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$
2	0	$2^{-1/2} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$
2	1	$(24)^{-1/2} a_0^{-5/2} r \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)$
3	0	$2 \cdot 3^{-5/2} a_0^{-3/2} \left(3 - \frac{2r}{a_0} + \frac{2r^2}{9a_0^2}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$
3	1	$2^{3/2} 3^{-7/2} a_0^{-5/2} r \left(2 - \frac{r}{3a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$
3	2	$2^{3/2} 3^{-9/2} 5^{-1/2} a_0^{-7/2} r^2 \exp\left(-\frac{r}{3a_0}\right)$

Znázornění radiální části

$R(r)$ – reálná funkce jedné reálné proměnné – lze snadno zobrazit v grafu



Někdy se zobrazuje kvadrát R – má význam části hustoty pravděpodobnosti (daný kvadrátem ψ) která je závislá jen na vzdálenosti od jádra)

Po vynásobení (váhovým) faktorem $4\pi r^2$ (plocha koule ve vzdálenosti r od jádra) má význam **hustoty pravděpodobnosti nalezení elektronu ve vzdálenosti r od jádra** bez ohledu na směr

Angulární část AO

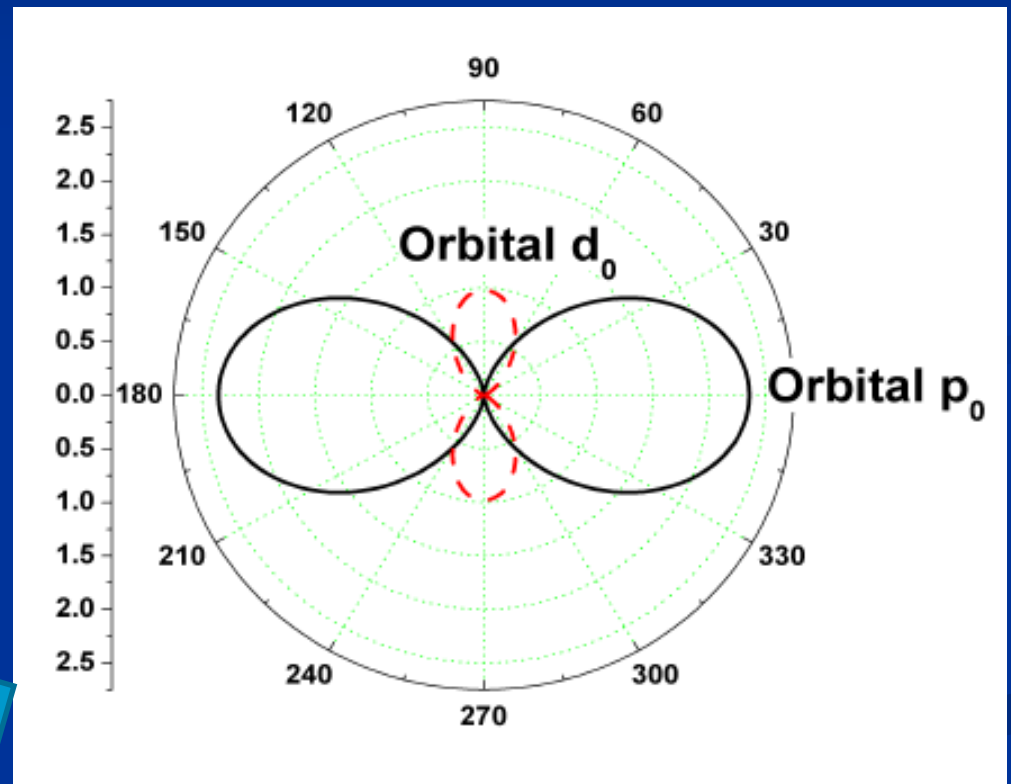
l	m	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	0	$-\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \vartheta)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \exp(\pm i2\varphi)$

Znázornění angulární části

$$|Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2$$

Druhá mocnina modulu kulové funkce (obecně komplexní hodnoty) je reálnou hodnotou a navíc nezávisí na úhlu φ

Vyneseme tyto reálné hodnoty v závislosti na úhlu ϑ do polárního diagramu



Znázornění celého AO

Znázornění celých *atomových orbitalů* (AO) je podstatně těžší než zobrazení samostatné *radiální části AO* nebo *angulární části AO*.

- Jedná se o **komplexní funkce** tří proměnných r , ϑ a φ .
- Abychom nemuseli zobrazovat **reálnou a imaginární část AO** zvlášť, volí se pro zobrazení jiné způsoby.

Varianty zobrazení

- **Hustota pravděpodobnosti** nalezení elektronu
- **Reálné atomové orbitaly** získané lineární kombinací orbitalů s pevným n a l , ale různými hodnotami m
- **Hustota pravděpodobnosti** odpovídající těmto reálným orbitalům

$$|\Psi_{n l m}|^2 = \Psi_{n l m}^* \Psi_{n l m}$$

Už neodpovídají přesné hodnotě z -tové komponenty orbitálního momentu hybnosti, tj. nejsou vlastními funkcemi operátoru této komponenty

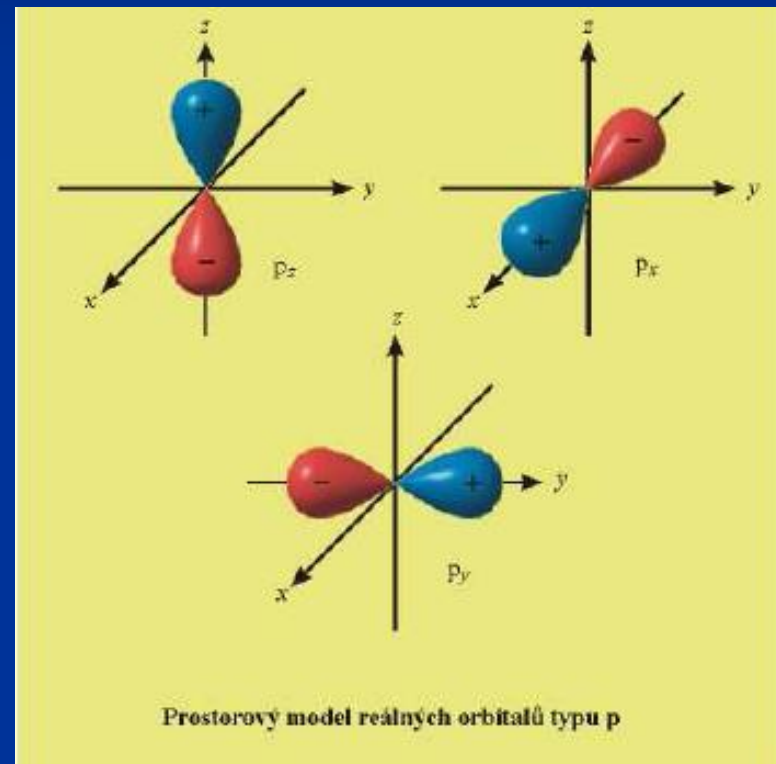
$$\Psi_{n l m} \longrightarrow \Psi'_{n l \mu}$$

$$|\Psi_{n l \mu}|^2 = \Psi_{n l \mu}^* \Psi_{n l \mu}$$

Reálné orbitaly typu p

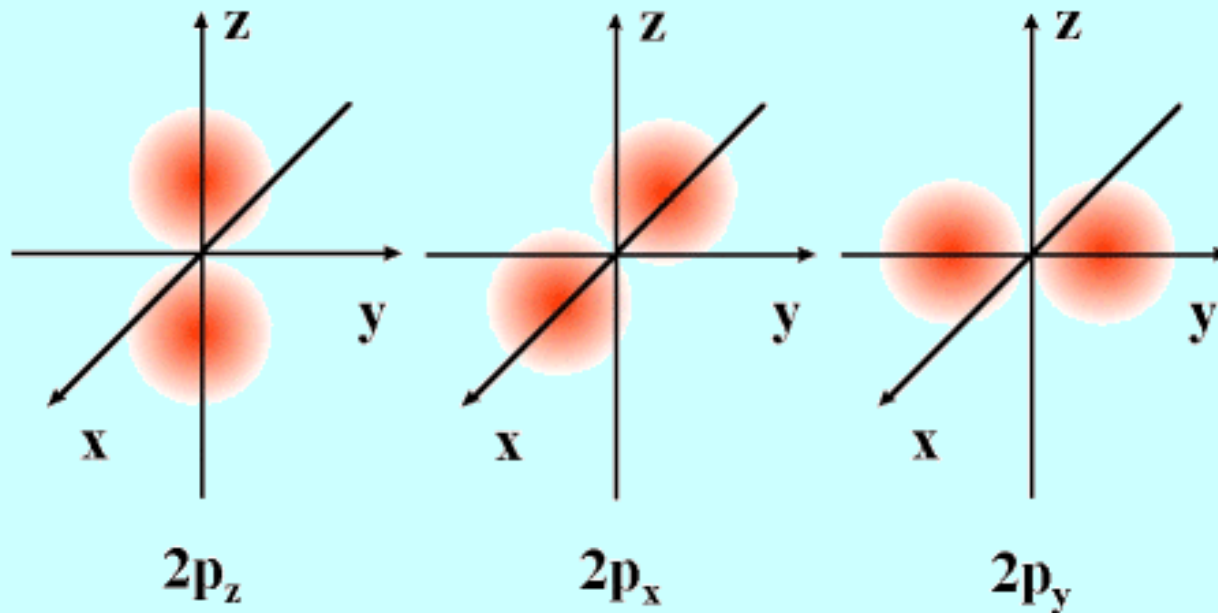
$$\Psi_{n1x} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{n1-1} + \Psi_{n11}),$$
$$\Psi_{n1y} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{n1-1} - \Psi_{n11}),$$
$$\Psi_{n1z} = \Psi_{n10}.$$

- Znázorněna je plocha s konstantní hodnotou hustoty pravděpodobnosti.
- Orbital typu p má $l = 1$.



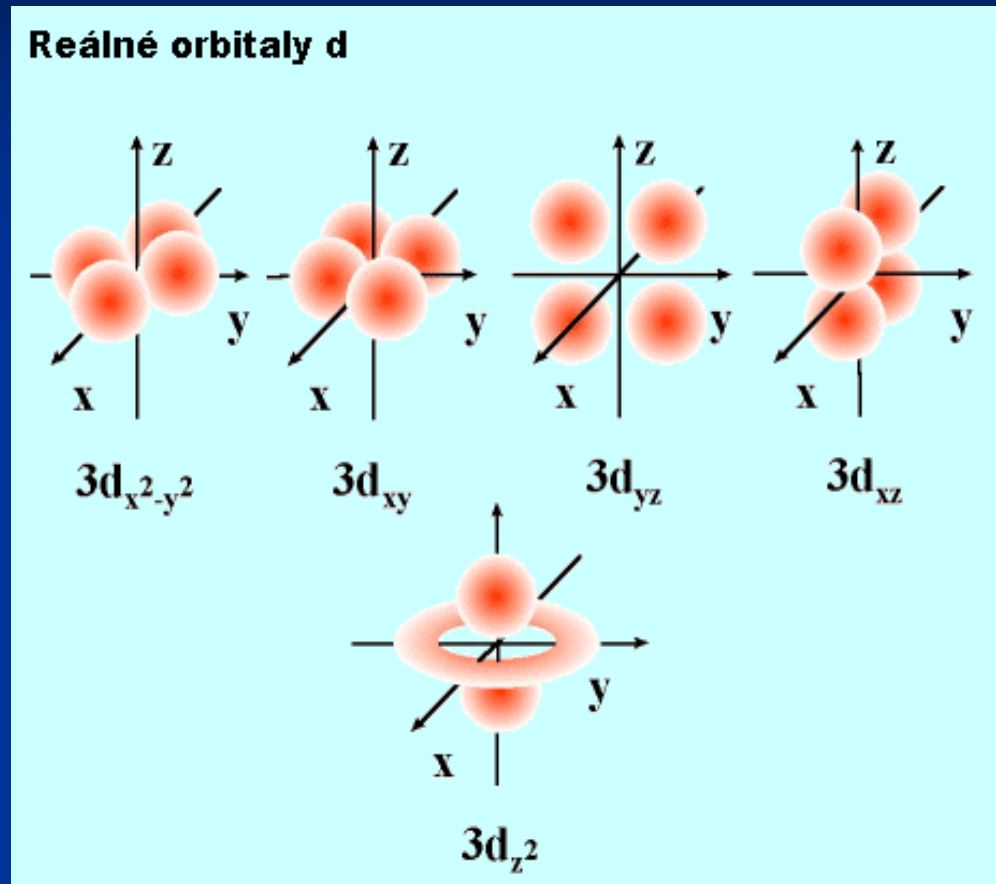
Reálné orbitaly typu p

Reálné orbitaly p



- Znázornění konstantní hodnoty vlnové funkce

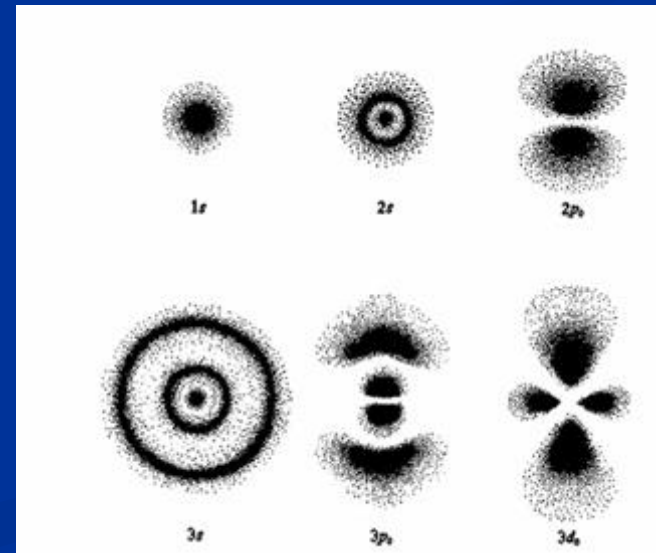
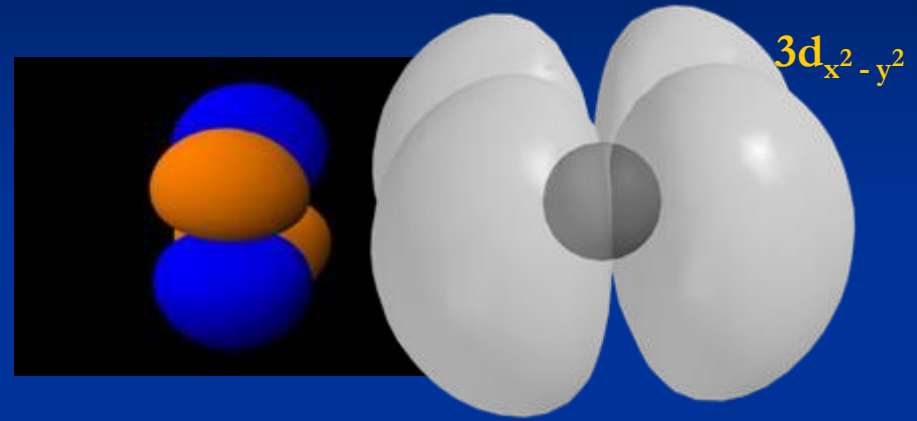
Reálné orbitaly typu d



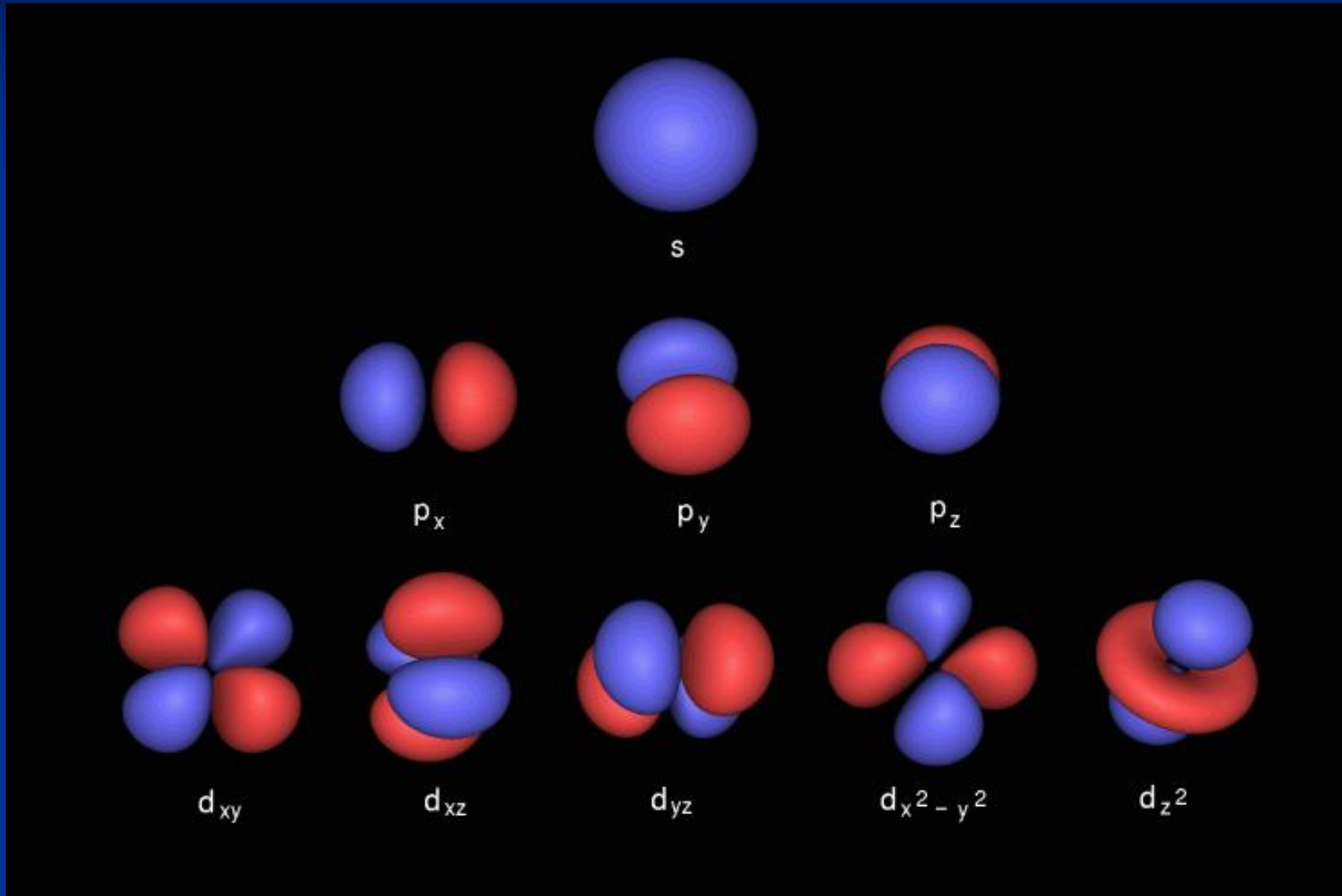
- Znázornění vybrané konstantní hodnoty vlnové funkce

Jiné způsoby znázornění

- Nemusí se znázorňovat jen plocha odpovídající konstantní hodnotě reálné vlnové funkce nebo hustotě pravděpodobnosti.
- Hodnoty funkce v prostoru lze znázornit i různou intenzitou či typem barev či různou hustotou teček.
- Pozor, v chemii se používá nepřesné znázornění (tvary jsou ve skutečnosti složitější a obtížně zobrazitelné).



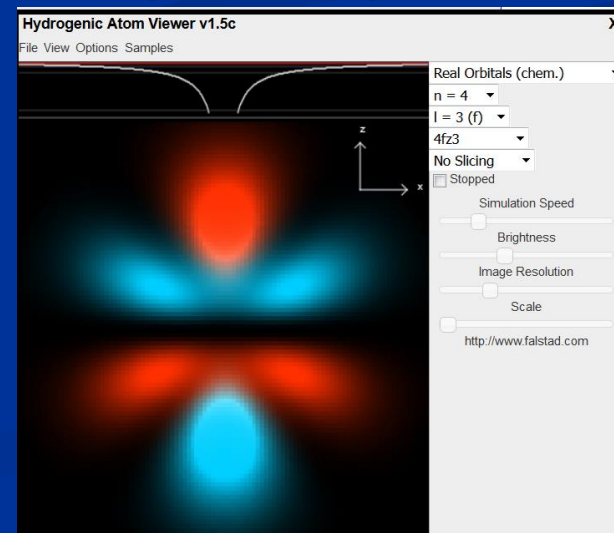
Přehled reálných atomových orbitalů



Znázornění AO na webu

Hydrogen Atom Orbital Viewer (Java Applet)

- <http://www.falstad.com/qmatom/>
- zde si můžete vykreslit modely reálných i komplexních orbitalů



Experimentální důvody pro zavedení spinu

- V letech 1915 a 1921 byly provedeny dva experimenty, které jsou dnes známy pod označením
 - *Einsteinův – de Haasův pokus* a
 - *Sternův – Gerlachův pokus.*
- První byl zaměřen na studium **gyromagnetického poměru látek**, který určuje vztah mezi magnetickým momentem a momentem hybnosti,
- druhý pak na studium **magnetického momentu atomů**.
- Oba výše uvedené experimenty dnes považujeme za **důkaz existence spinu** (spinu elektronu).

Sternův – Gerlachův pokus

Návrh pokusu

- Cílem experimentu bylo určení **magnetického momentu atomů** různých prvků (nejdříve Ag, později Au, Cu, Fe, Li, Na, K, H).
- Přesněji se jedná o určení **projekce magnetického momentu do směru magnetické pole.**

Pokud vektor indukce magnetického pole má směr osy z , představuje tato projekce **z -ovou komponentu $\mu_{J,z}$ celkového magnetického momentu atomu**

Realizace pokusu

$$\vec{\mu}_J$$

Magnetický moment atomu.

Součet magnetických momentů jednotlivých elektronů. Magnetický moment nukleonů v jádře lze zanedbat. Index J odkazuje na související celkový moment hybnosti atomu (kvantová čísla J a m_J)

Buď magnetický plošný moment, též **Ampérův magnetický moment** (indukován pohybem volných el. nábojů), či obecně

(Coulombův) magnetický dipólový moment
V SI

$$\vec{\mu} = \mu \cdot \vec{\mu}^{(A)}$$

μ je permeabilita,
 $\mu = \mu_0$ ve vakuu

DEFINICE

U permanentního magnetu i mag. pole proudové smyčky lze vyjít z určeného **momentu sil**

$$\vec{M}_F = \vec{\mu} \times \vec{B}$$

na magnetický moment v poli s danou magnetickou indukcí. U smyčky s plochou S obtékané proudem I je velikost Ampérova dip. momentu $\mu^{(A)} = I \cdot S$ (směr kolmo k ploše)

Magnetický dipól v nehomogenním magnetickém poli

- Potenciální energie mag. dipólu

Pro pole ve směru osy z

$$U(\vec{r}) = -\vec{\mu}_J \vec{B}(\vec{r}) = -\mu_{J,z} B(\vec{r})$$

- Síla působící na dipól

Magnetický dipól

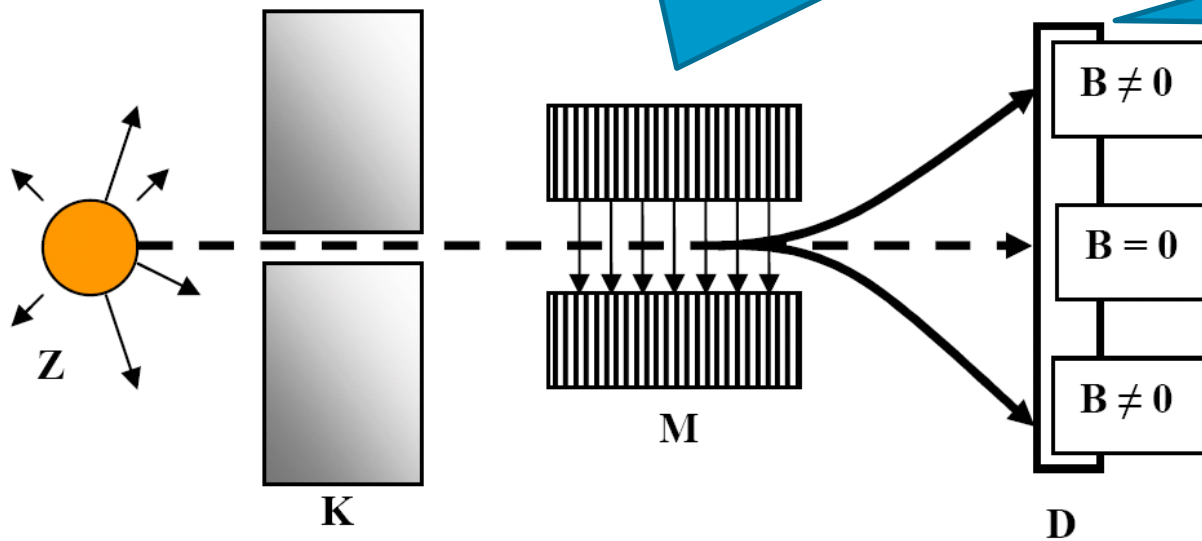
$$\vec{F} = -\nabla U(\vec{r}) = \mu_{J,z} \nabla B(\vec{r})$$

NEHOMOGENNÍ POLE PŮSOBÍ SILOU NA DIPÓL

Pozor pro homogenní pole – mag. indukce nezávisí na poloze – potenciál je konstantní – gradient konstanty je nula – nepůsobí síla.

Uspořádání S-G experimentu

Působící síla je úměrná průmětu celkového magnetického momentu do směru mag. pole



Každé hodnotě z-ové komponenty tedy odpovídá konkrétní místo dopadu - stopa

Při vypnutém magnetickém poli existuje jedna stopa ve směru původního proudu atomů.



Taková jedna stopa se pozoruje i pro atomy s nulovým mag. momentem

Sternův-Gerlachův experiment

Z – zdroj atomů (píčka), K – kolimátor vymežující úzký svazek atomů, M – magnet vytvářející nehomogenní magnetické pole (při zapnutí vychyluje původní přímý svazek atomů), D – detektor zachycující stopy atomů.

Očekávání

Podle klasických představ !

- Mag. dipól může mít **libovolnou orientaci** vzhledem ke směru mag. pole.
- Průmět tohoto momentu do směru pole (z-ová složka) při této libovolné orientaci může nabývat **spojitých hodnot** v intervalu $\langle -\mu_J, \mu_J \rangle$, kde μ_J je velikost magnetického momentu atomu.
- Magnetická síla vychylující atomy z dráhy přímého letu tedy nabývá též spojité hodnot.

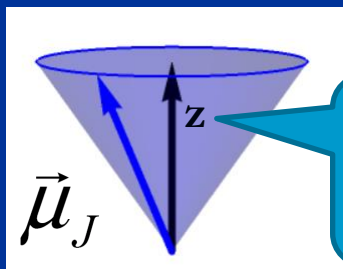
$$\vec{F} = -\nabla U(\vec{r}) = \mu_{J,z} \nabla B(\vec{r})$$
- Spojité hodnotě průmětu odpovídá **spojitá stopa**.
- Magnetický moment souvisí s **pohybem nabitých částic v prostoru**.
- Magnetický moment atomu je dán pouze orbitálním pohybem elektronů kolem jádra – **(celkový) orbitální magnetický moment atomu**.

Výsledky experimentu

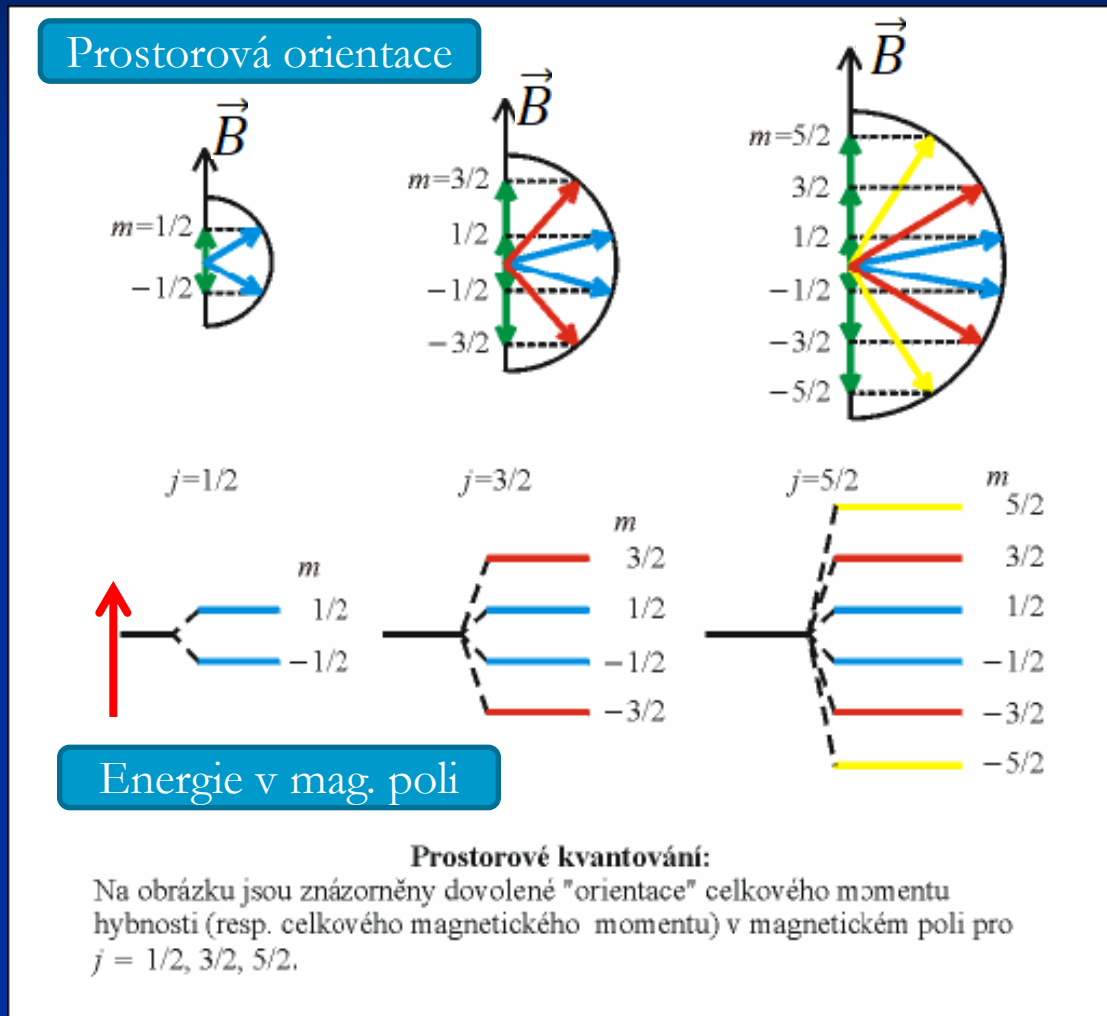
- Při měření byl objeven **magnetický moment u atomů, u nichž se předpokládalo, že bude nulový** (celkový orbitální magnetický moment těchto atomů je nulový např. Ag, Au, H).
- **Magnetické momenty atomů jsou kvantovány**, projekce momentu do směru magnetického pole může nabývat pouze určitých hodnot.
- **U některých atomů** bylo zjištěno, že tyto **projekce nabývají pouze dvou hodnot.**

Prostorové kvantování magnetického momentu

- Kvantované hodnoty z-ové komponenty znamenají že vektor magnetického momentu může mířit jen vybranými směry v prostoru.
- Určena je jen velikost vektoru a průmět do osy z. Stejně pravděpodobná je tak poloha vektoru, kdekoliv na povrchu kužele (klasická analogie – precesní kužel, po němž se pohybuje osa rotace)



Obvykle ve směru mag. indukce \vec{B}



Vysvětlení výsledků S-G experimentu

Uhlenbeckova-Goudsmitova hypotéza – spin elektronu

Elektron má

- vlastní moment hybnosti – spin
a s ním související

- vlastní magnetický moment
(též spinový mag. moment),

jejichž z -ové komponenty mohou nabývat pouze dvou hodnot.

Základní charakteristika

dané částice (stejně jako hmotnost či náboj).

Nelze vysvětlit klasicky jako rotaci elektronu, i když se tak často pro názornost činí

Existence spinu vyplývá až z Diracovy relativistické teorie.

Vztah k vlastnímu momentu hybnosti je jiný, tzv. ANOMÁLNÍ, než v případě orbitálních momentů

Celkový moment hybnosti elektronu je dán součtem jeho orbitálního a vlastního momentu hybnosti. Analogicky získáme celkový magnetický moment elektronu.

Vztah magnetického momentu a momentu hybnosti

Gyromagnetický poměr γ

původně poměr velikostí magnetického momentu a momentu hybnosti

$$|\gamma| = \frac{|\vec{\mu}|}{|\vec{b}|}$$

systemu (vzorku látky) či i jediné částice, když předpokládáme stejný směr obou vektorů nebo v obecném případě, pokud je směr obou vektorů různý, poměr projekcí obou vektorů do směru druhého z nich, tj. \vec{b} (pokud je směr obou vektorů různý).

$$\gamma = \frac{\vec{\mu}\vec{b}}{\vec{b}\vec{b}}$$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{b}$$

V klasické fyzice mají orbitální momenty **stejný** nebo **opačný směr** (záleží na znaménku el. náboje částic)

V kvantové fyzice.

1. Lze určit jen **průmět** (obvykle se vybírá do směru mag. pole) a velikost momentů
2. Průměty obou momentů i jejich velikosti jsou **kvantovány**
3. **Oba vektory** mají **obecně různý směr**, jak vyplývá z dalšího (viz anomální gyromagnetický poměr pro vlastní momenty elektronu)

Magnetický moment látek je dán magnetickým momentem atomů a tedy magnetickým momentem elektronů se záporným elektrickým nábojem (magnetický moment jádra je zanedbatelný). **Zahrnutí záporného znaménka do gyromagnetického poměru je větší konvence.**

GmP v klasické fyzice

- Klasická fyzika předpokládá, že moment hybnosti může vznikat pouze v důsledku pohybu částic v prostoru

– **orbitální moment hybnosti.**

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times m_e \vec{v}$$

- Magnetický moment pak vzniká v důsledku pohybu nabitých částic.

Pro elektron

- Tento klasický či

orbitální gyromagnetický poměr

se dá spočítat a má hodnotu, která se označuje jako

normální hodnota.

$$\gamma_l = \frac{-e}{2m_e}$$

Einsteinův - de Haasův pokus

- Měření *gyromagnetického poměru* vzorků různých látek (feromagnetika a paramagnetika).
- Přemagnetováním vzorku dochází spolu se změnou jeho **magnetického momentu** současně ke změně **momentu hybnosti**.

Princip pokusu

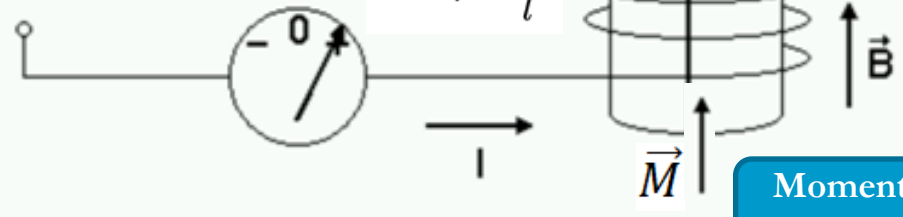
Moment síly působící torzi niti

Modul pružnosti ve smyku

úhel

$$\frac{\Delta b}{\Delta t} = M_v = \frac{\pi G r^4}{2l} \alpha = D \alpha$$

$$B = \mu_0 \frac{NI}{l}$$



Moment síly od mag. pole

■ Váleček z feromagnetické nebo paramagnetické látky umístěný v cívce je zavěšen v podélné ose z na torzní niti/drátu.

■ Pokud pustíme elektrický proud do cívk, vzniklé magnetické pole způsobí **zmagnetování vzorku v jednom směru**

$$\vec{M} = \chi \vec{H} = \chi \vec{B} / \mu_0$$

magnetizace

mag. susceptibilita

$$\chi = \frac{\mu}{\mu_0} - 1$$

$$\vec{M} \parallel \vec{\mu} \parallel \vec{B}$$

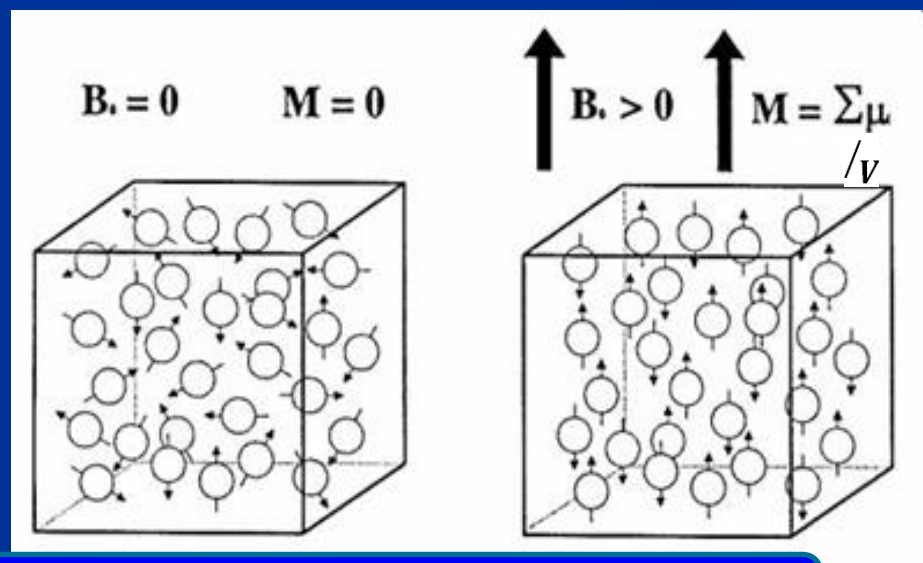
$$\vec{M}_F = \vec{\mu} \times \vec{B} = \vec{0}$$

■ Po provedení komutace (změna směru) elektrického proudu cívkou se vzorek přemagnetuje – z velikosti změny proudu se určí

změna magnetického momentu (celého vzorku $2.M.V$).

■ Současně dojde k **pootočení válečku** o určitý úhel oproti stavu před komutací (během doby Δt).

- z úhlu se určí odpovídající **změna momentu hybnosti** (celého vzorku $D.\alpha.\Delta t$).



Reálný experiment byl komplikovanější. Využívá periodicky buzený tlumený oscilátor – torzní kyvadlo.

Výsledky E-dH pokusu

- Magnetický moment měly i vzorky látek, u jejichž atomů se předpokládal celkový magnetický moment rovný nule (protože měly nulový orbitální magnetický moment).

- Pro tyto látky navíc **nenabýval gyromagnetický poměr**

- tzv. **normální hodnoty**, 

$$\gamma_l = \frac{-e}{2m_e}$$

Normální hodnota
Z klasického výpočtu
plyne pro orbitální
momenty elektronů

Anomální hodnota

Dvojnásobek
normální hodnoty

která vyplývá z klasické teorie, ale

tzv. **anomální hodnoty** 

$$\gamma_s = \frac{-e}{m_e}$$

- Pro některé **další látky**, resp. jejich atomy, nabýval gyromagnetický poměr hodnot mezi normální a anomální hodnotou.

Závěry

- Za dodatečný magnetický moment atomů jsou odpovědné **vlastní magnetické momenty elektronů** (potvrzené v S-G pokusu).

Neboli spinové magnetické momenty

- Vlastní mag. moment elektronu je vázán se **spinem** (vlastním momentem hybnosti) elektronu.
- Gyromagnetický poměr pro tyto vlastní momenty nabývá anomální hodnoty.

$$\gamma_s = \frac{-e}{m_e}$$

Landého faktor

Landého faktor g
(bezrozměrný skalární faktor)

Gyromagnetický
poměr

$$\gamma = -g \cdot \frac{\mu_B}{\hbar}$$

Bohrův magneton.

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Hraje roli mimosoustavové
jednotky mag. momentu

Planckova konstanta.
Hraje roli mimosoustavové
jednotky momentu hybnosti

Hodnotu g – můžeme chápat jako gyromagnetický poměr vyjádřený v mimosoustavových jednotkách.

Hodnoty Landého faktoru

Landého faktor pro elektron

Znaménko „-“ se někdy přidává do L.f. pro vyjádření opačného směru magnetického momentu a momentu hybnosti.

normální hodnota
orbitální momenty



anomální hodnota
vlastní momenty

Celkový magnetický moment a celkový moment hybnosti všech elektronů atomu jsou vázány

Landého faktorem g_j pro atom,

jehož hodnota je mezi oběma hodnotami výše.

Celkový spin je nulový

normální hodnota

Mezní hodnoty

g_j

Celkový orbitální moment hybnosti je nulový

anomální hodnota

Obecná hodnota celkového momentu hybnosti se musí dostat skládáním jednotlivých momentů elektronů

Magnetické momenty elektronu

- Obecný vztah mezi **momentem hybnosti** $\vec{b} = (b_x, b_y, b_z)$ a **odpovídajícím mag. momentem** $\vec{\mu}^{(\vec{b})} = (\mu_x^{(\vec{b})}, \mu_y^{(\vec{b})}, \mu_z^{(\vec{b})})$

Jen pro stejný směr na přímce (tj. zde pro opačnou orientaci obou momentů)

$$\vec{\mu}^{(\vec{b})} = -g^{(\vec{b})} (\mu_B / \hbar) \vec{b}$$

$$|\vec{\mu}^{(\vec{b})}| = g^{(\vec{b})} (\mu_B / \hbar) |\vec{b}|$$

$$\mu_z^{(\vec{b})} = -g^{(\vec{b})} (\mu_B / \hbar) b_z$$

- **Orbitální** $\vec{b} = \vec{l}, \vec{\mu}^{(\vec{b})} = \vec{\mu}^{(\vec{l})} = \vec{\mu}_l, g^{(\vec{l})} = g_{e,l} = 1$

$$|\vec{\mu}_l| = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

$$\mu_{l,z} = -m \mu_B$$

Pouze vztah pro z-tové komponenty (projekce na zvolenou osu z) má obecnou použitelnost pro odlišné směry momentů

- **Vlastní (resp. spinový)** $\vec{b} = \vec{s}, \vec{\mu}^{(\vec{b})} = \vec{\mu}^{(\vec{s})} = \vec{\mu}_s, g^{(\vec{s})} = g_{e,s} = 2$

$$|\vec{\mu}_s| = 2\sqrt{s(s+1)} \mu_B$$

$$\mu_{s,z} = -2m_s \mu_B$$

Srovnajte se vztahy pro orbitální a vlastní momenty hybnosti

$$|\vec{\mu}_s| = \sqrt{3} \mu_B$$

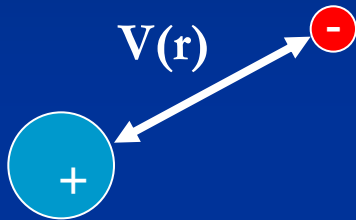
$$\mu_{s,z} = \pm \mu_B$$

Víceelektronové atomy

- V případě atomů s více elektrony narážíme na problémy, které jsou ve fyzice (klasické i kvantové) obvyklé v případě řešení **systemů tří a více interagujících částic**.
- Pokud interakční energie částic nemá vhodný tvar, který by umožňoval přímo rozdělit systém n částic na **n jednočásticových systémů**, je nutno využít některou z metod, kterou je možno dosáhnout **separace rovnice popisující n částic na n rovnic pro jednu částici**.
- Ve většině případů je **nutno použít určité přiblížení**, které zanedbává některé „malé“ vlivy.

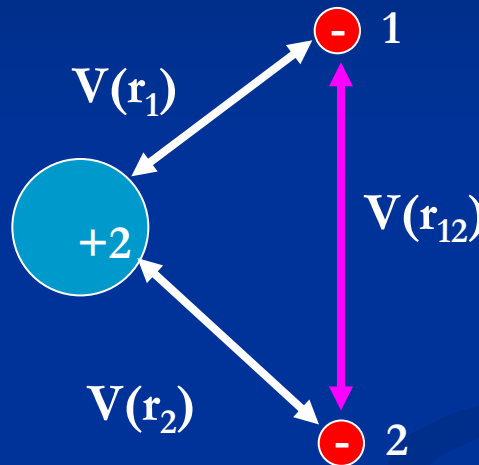
Interakce v atomech

Vodík



$$\hat{H}_H = \hat{E}_K + V(r)$$

Helium



$$\hat{H}_{He} = \hat{E}_K^{(1)} + \hat{E}_K^{(2)} + V(r_1) + V(r_2) + V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)$$

Je zde navíc interakce mezi elektrony

Nelze separovat

$$\hat{H}_{He} = \left\{ \hat{E}_K^{(1)} + V(r_1) \right\} + \left\{ \hat{E}_K^{(2)} + V(r_2) \right\} + V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V_{12}$$

Princip separace

- Pokud třeba zanedbáme interakci elektronů V_{12}

$$\hat{H}_{He} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

1 SR
pro
2 elektrony

2 SR
pro
1 elektron

$$\hat{H}_i \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad i = 1, 2$$

Řešíme stejně jako SR pro atom vodíku
(jen jádro má dvojnásobný náboj)

V_{12} nelze zanedbat,
řešení SR by bylo
velmi nepřesné!

Efektivní potenciál

- Přibližně lze působení ostatních elektronů vystihnout tak, že vybraný elektron se pohybuje nejen v poli jádra, ale také v průměrném poli ostatních elektronů.

Např. u helia

- potenciální energie 1., resp. 2. elektronu energii v průměrném poli 2., resp. 1 elektronu.
- Průměrujeme přes souřadnice 1., resp. 2 elektronu protože nevíme, kde přesně se 1., resp. 2 elektron nachází (určit lze jen hustotu pravděpodobnosti výskytu, která je vahou ve váženém průměru)

Vážená střední hodnota potenciální energie V přes všechny polohy 1. resp. 2. elektronu. Váhou je hustota pravděpodobnosti $\Psi\Psi^*$ nalezení elektronu v dané poloze. Objemový integrál přes celý prostor z $V \cdot \Psi\Psi^*$.

$$V_{ef}(|\vec{r}_2|) = \langle V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \rangle_{\vec{r}_1}$$
$$V_{ef}(|\vec{r}_1|) = \langle V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \rangle_{\vec{r}_2}$$



Zbytková interakce

- Lze tedy formálně nahradit

$$V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) \rightarrow V_{ef}(|\vec{r}_2|) + V_{ef}(|\vec{r}_1|)$$

- To ale nelze udělat přesně.

- Rozdíl mezi původním a skutečným potenciálem je tzv. zbytková interakce

$$V_R(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = V(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) - \{V_{ef}(|\vec{r}_1|) + V_{ef}(|\vec{r}_2|)\}$$

Nelze separovat

Často ji lze zanedbat

Nelze separovat
Nelze zanedbat

Lze separovat
Většinou nelze zanedbat

Víceelektronový atom metodou efektivního potenciálu

Opět příklad atomu helia

$$\hat{H}_{He} = \left\{ \hat{E}_K^{(1)} + V(r_1) + V_{ef}(r_1) \right\} +$$
$$\left\{ \hat{E}_K^{(2)} + V(r_2) + V_{ef}(r_2) \right\} +$$
$$V_R(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = \hat{H}_{ef,1} + \hat{H}_{ef,2} + V_{R,12}$$

Často je malá
lze ji zanedbat.

Dodatečně lze
započítat jako
malá porucha
formou korekce
energie

Dostaneme
jednoelektronové SR,
které řešíme podobně
jako pro atom vodíku

$$\hat{H}_{ef,i} \Psi(\vec{r}_i) = E \Psi(\vec{r}_i) \quad i = 1,2$$

Stav elektronu v atomu

- Řešení **jednočásticové rovnice** je **jednoelektronová vlnová funkce – atomový orbital (AO)**.
- **Atomový orbital** ve **víceelektronovém atomu** je určen stejnými kvantovými čísly jako v atomu vodíku.
- **Elektronový obal** tohoto atomu tak můžeme popsat jako **soubor atomových orbitalů**.
- **Rozdělení elektronů do orbitalů je model** (v rámci jednočásticového popisu).
- Ve skutečnosti jsou **elektrony v atomovém obalu nerozlišitelné** a rovnocenné, nelze tedy říci, který elektron patří do vybraného AO.

Výstavba elektronového obalu

Pravidla výstavby atomového obalu

- Princip minima energie
- Pauliho vylučovací princip
- Hundovo pravidlo maximální multiplicity
- Madelungovo pravidlo $n + l$

Princip minima energie

- Libovolný systém (v daném případě atom) nepodléhající vnějšímu působení přechází samovolnými procesy do **stavu s nejnižší možnou energií**.

Tzv. základní stav

Pauliho vylučovací princip

- **Dva fermiony** (v případě atomu dva elektrony) **se nemohou nacházet ve stejném stavu.**
- Jejich stavy se musí lišit alespoň v jednom kvantovém čísle.
- Tedy např. v daném orbitalu (stejně n , l a m) mohou být jen dva elektrony s opačnými hodnotami m_s .

V kvantové fyzice je princip důsledek **antisymetrie vícečásticových spinorů** pro fermiony (částice s poločíselnou hodnotou spinového čísla s).

spinory = vlnové funkce závislé krom souřadnic ještě na *z -tové komponentě spinu* jako diskrétní proměnné, vlnové funkce pro jednotlivé hodnoty této diskrétní proměnné lze chápat jako složky spinoru

antisymetrie – funkce po záměně dvou fermionů změní znaménko

Pauliho vylučovací princip

(spinor – antisymetrie)

Spinor(bital) – vlnová funkce souřadnic (spojitá proměnná) i spinových proměnných (diskrétní proměnná $m_s = \pm 1/2$)

1 částice :

$$\Psi(\mathbf{q}) = \Psi(\vec{r}, m_s) = \Psi(x, y, z, m_s) = \Psi_{m_s}(\vec{r})$$

Lze chápat i jako dvousložkovou funkci - 2 složky pro $m_s = \pm 1/2$

N částic (obecně – tedy i interagující částice):

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N})$$

Požadavek antisymetrie fermionů (musí platit pro libovolnou permutaci dvou částic Π_{ij}):

$$\Psi(\dots \mathbf{q}_i, \dots \mathbf{q}_j, \dots) = -\Psi(\dots \mathbf{q}_j, \dots \mathbf{q}_i, \dots)$$

Pro bosony by zde bylo naopak +
(hodnota spinového čísla bosonu je celočíselná)

Pauliho vylučovací princip (splnění antisymetrie za různých situací)

- N částic bez uvážení spinorbitální vazby (separace spojitě a diskrétní souřadnice) – máme dvě možnosti (index A resp. S značí symetrii resp. antisymetrii):

$$\Psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N}) = \Psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot X^S(m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N})$$

$$\Psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N}) = \Psi^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot X^A(m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N})$$

- N neinteragujících částic (fermionový plyn, separace proměnných jednotlivých částic - používá se i pro jednočásticové přiblížení, Ψ - součin nemá určitou symetrii):

$$\Psi^?(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N}) = \Psi_{n_1}(\vec{r}_1, m_{s,1}) \cdot \Psi_{n_2}(\vec{r}_2, m_{s,2}) \dots \Psi_{n_N}(\vec{r}_N, m_{s,N})$$

Vytvořený Slaterův determinant z podstaty definice ano:

$$\Psi^A(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, m_{s,1}, m_{s,2}, \dots, m_{s,N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left(\Psi_{n_j}(\vec{r}_i, m_{s,i}) \right) =$$

n_j – soubor kvantových čísel pro jednoelektronový stav (např. n, l, m u AO a k tomu m_s)

Pokud budou některé dva stavy odpovídat stejnému spinorbitalu ($n_k = n_l$, např. $n_1 = n_N$), budou dva odpovídající sloupce stejné a determinant má pak nulovou hodnotu, tj. hustotu pravděpodobnosti a tudíž i pravděpodobnost tohoto stavu je nulová - platí

Pauliho vylučovací princip

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{pmatrix} \Psi_{n_1}(\vec{r}_1, m_{s,1}) & \dots & \Psi_{n_N}(\vec{r}_1, m_{s,1}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{n_1}(\vec{r}_N, m_{s,N}) & \dots & \Psi_{n_N}(\vec{r}_N, m_{s,N}) \end{pmatrix} \right|$$

Prohození částic = prohození řádků
= změna znaménka determinatu = antisymetrie

Hundovo pravidlo maximální multiplicity

- Součet magnetických spinových čísel m_s všech elektronů v podslupce, resp. multiplicita musí být maximální (při této konfiguraci spinů je energie el. v podslupce nejnižší)

- Multiplicita $2 \sum_{\text{podslupka}} m_s + 1$

Atom s danou elektronovou konfigurací (popsáno obsazení podslupek):

Zcela zaplněné podslupky mají momenty hybnosti i magnetické momenty nulové (kompenzace opačně orientovaných momentů).

Celkové momenty atomu jsou tak dány částečně obsazenými slupkami (pro atom v základním stavu se označují obvykle jako valenční slupky)

Hundovo pravidlo (celý atom)

Máme danu elektronovou konfiguraci atomu

- Z možných orientací kombinace spinů má nejnižší energii ten s **maximální velikostí celkového spinu**, tj. největší kv.č. S , resp. multiplicita $2S+1$.
- Při dané multiplicitě má nejnižší energii takové obsazení orbitalů v podslupce, které má **maximální velikost orbitálního momentu hybnosti** (maximální kv.č. L).
- Méně/více než z poloviny zaplněná podslupka – nejnižší energii má stav s **nejmenší/největší** hodnotou celkového momentu hybnosti (minimální/maximální kv. č. J)

Odpuzování elektronů (nejen elektrostatické ale vliv má i symetrie vlnové funkce – nepřímý vliv Pauliho vylučovacího principu (srovnej výměnná interakce u molekul).

Vliv spinorbitální interakce

Malé rozdíly hladin pro chemii většinou nepodstatné – poslední dvě pravidla se tak často neuvádí

Madelungovo pravidlo $n + l$

- Ze dvou elektronů má **větší energii elektron** v podslupce s **větším součtem $n + l$** ,
- pokud je **tento součet stejný**, má větší energii elektron v podslupce s **vyšší hodnotou čísla n** .

- Jde o **empirické pravidlo** (plyne z experimentálních pozorování).
- Pravidlo má **výjimky** (viz dále – prvky skupin d a f).
- Platnost pro daný atom je možné ověřit **výpočtem na základě kvantové mechaniky**.

Výstavbový trojúhelník

- Mnemotechnická pomůcka pro určení **pořadí podslupek** podle jejich energie, tj. **dle pravidla $n+l$**
- čteme **hodnoty n** v buňkách **po řádcích zprava doleva a ze shora dolů** a připisujeme k nim odpovídající hodnoty l uvedené v prvním řádku,
- tj. **s, p, d, f** ($l = 0, 1, 2, 3$).

$l \rightarrow$ n	s	p	d	f	
↓	1				
↓	2				
↓	3	2			
↓	4	3			
↓	5	4	3		
↓	6	5	4		
↓	7	6	5	4	
↓	8	7	6	5	
↓	↓	↓	↓	↓	→

Pořadí podslupek

- Podslupky podle rostoucí energie:

1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	← perioda
H	Typické	Primární		Sekundární			← cyklus
He	Prvky	Doplnění		Doplnění			

- Podslupky lze členit do **period** a **cyklů**.
- Konfiguraci elektroneutrálního atomu se Z elektrony získáme tak, že postupně formálně zaplňujeme podslupky od té z nejnižší energií až do vyčerpání dostupných elektronů.

Obsazení podslupek

- **Podslupka je určena**

$l=0, 1, 2, 3 \dots$ (resp. *s, p, d, f...*)

- **Podslupka obsahuje** tolik orbitalů kolik je různých hodnot kv. čísla m , tj. **$2l+1$ hodnot.**

- Dle **Pauliho vylučovacího principu** mohou být v jednom AO pouze 2 elektrony s různými hodnotami kv. čísla m_s .

Slupka	Vedlejší kv.č.	Počet AO	Počet elektronů
	l	$2l+1$	$2(2l+1)$
s	0	1	2
p	1	3	6
d	2	5	10
f	3	7	14

Mendělejevův periodický systém prvků

Alkalické kovy
(nepatří H) s^1

Kovy alkalických zemin
(obvykle bez Be a Mg)
 s^2

Triely, tetrelly, pentely
 $p^1 - p^3$

Chalkogeny
 p^4

Halogeny
 p^5

Vzácné, resp. netečné, plyny
 s^2, p^6

Výjimka He
 s^2

Přechodné prvky
 $d^1 - d^{10}$
Výjimky z pravidla $n+1$

Triády
-železné kovy
-lehké platinové kovy
-těžké platinové kovy

I.A	II.A											VII.A	VIII.A					
1	H 1											He 2						
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12	III.B	IV.B	V.B	VI.B	VII.B	VIII.B	IX.B	X.B	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Nh 113	Fl 114	Mc 115	Lv 116	Ts 117	Og 118

s prvky d prvky p prvky

6	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
7	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

f prvky

- V řádcích **PERIODY**
- Pod sebou typicky prvky podobných chemických vlastností = stejná elektronové konfigurace (výjimka u vodorovných triád s podobnými chemickými vlastnostmi)
- **A – hlavní skupina** (pravidlo $n+1$ platí bez výjimek) - s a p prvky
- **B – vedlejší skupina** (prav. $n+1$ má výjimky) - d prvky

Lanthanoidy

Aktinoidy

$Z > 92$ - transurany

Vnitřně přechodné prvky - $f^1 - f^{14}$ Pravidlo $n+1$ platí jen pro některé prvky

Konfigurace atomu

Paschenova symbolika

■ Konfigurace atomu v základním stavu

Při určení elektronové konfigurace v základním stavu určíme počet elektronů v atomu a podle pravidel výstavby obsazujeme jednotlivé podslupky od energeticky nejnižší.

■ Paschenova symbolika

(příklady)

Plný zápis: ${}_{17}\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

${}_{6}\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$

Vzácný plyn: ${}_{10}\text{Ne}: 1s^2 2s^2 2p^6$

Zkrácený zápis: ${}_{17}\text{Cl}: [{}_{10}\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

Rozšířený zápis: ${}_{6}\text{C}: 1s^2 2s^2 2p^2$

↑	↑	
---	---	--

Vyznačení orientace spinů dle Hundova pravidla

Periodická tabulka na webu

Interaktivní tabulka na adrese

<http://www.tabulka.cz>

Zde si můžete prohlédnout periodický systém, zjistit konfiguraci atomů, jejich vlastnosti a další informace o daném prvku.

Nové prvky pro $Z > 111$ v aktualizované tabulce např. na adrese

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/>

„Vazby“ elektronů v atomech

■ Jednoelektronové přiblížení

Interakce elektron - jádro



efektivní interakce
elektron - elektron

umožňuje porozumět stavbě elektronového obalu atomu a jím ovlivněnému chemickému chování atomů (reaktivitě, tvorba chem. vazeb).

■ Pro přesnější popis energetického spektra víceelektronového atomu je nutno uvažovat

další nezapočtené interakce
(alias energetické korekce)

Podrobněji viz dále – zpřesnění spekter víceelektronových atomů.

■ Mezi dvě nejvýznamnější (tj. obvykle nejsilnější) vazby patří:

Zbytková (residuální) interakce

Spinorbitální interakce

Těž (elektrostatická) korelační interakce (vazba mezi elektrony navzájem) již dříve definovaná jako rozdíl celkové elektrostatické interakce a efektivní interakce (suma coulombických potenciálů minus efektivní potenciál)

Těž spinorbitální vazba (či SO vazba, nebo vazba LS)

nejvýznamnější relativistická korekce – váže orbitální a vlastní moment hybnosti elektronů

Spin-orbitální interakce

Operátor
SO vazby
(vazby LS)

$$\hat{V}_{LS} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_0^2 c^2 r^3} (\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}})$$

Operátor orbitálního
momentu hybnosti

Operátor spinu
(vlastního momentu hybnosti)

- Další interakce v SR
- Původně zavedená „uměle“ do SR
- Důsledek jednočásticové relativistické teorie na bázi tzv. **Diracovy rovnice**.

Jeden ze členů v rámci přibližného relativistického popisu do 2. řádu rozvoje dle mocnin (v^2/c^2) (nerelativistické přiblížení = 1.řád)

Pro názornost se někdy **NEPŘESNĚ** interpretuje „klasicky“ jako interakce mezi vlastním (též. spinovým) a orbitálním magnetickým momentem

Spinorbitální interakce z pohledu klasické fyziky

Magnetické pole buzené orbitálním pohybem elektronu kolem jádra, či názorněji pole buzené oběhem jádra kolem elektronu v neinerciálním systému spojeném s elektronem.

Moment hybnosti elektronu, m_0 je klidová hmotnost elektronu

$$\vec{B}_l = \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{v} \times (-\vec{r})] = -\frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3} [\vec{v} \times \vec{r}]$$

Biotův –Savartův zákon
(klasická elektrodynamika)



$$\vec{l} = \vec{r} \times m_0 \vec{v}$$

$$-\vec{l} = m_0 \vec{v} \times \vec{r}$$



$$\vec{B}_l = \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3 m_0} \vec{l}$$



Landého faktor $g_s = 2$

$$\vec{\mu}_s = -g_s \frac{e}{2m_0} \vec{s} \approx -\frac{e}{m_0} \vec{s}$$

Plně relativistický výpočet
Thomasův faktor $f_T = 1/2$

$$\vec{B}_l = \frac{1}{2} \times \frac{Ze\mu_0}{4\pi r^3 m_0} \vec{l}$$

Spinový magnetický moment
(vlastní magnetický moment)
elektronu (s klid.hmotností m_0)

Interakce mag. dipólu
s magnetickým polem



$$V_{l,s} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_l$$

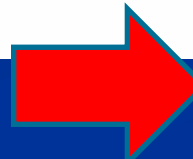
Formálně stejný výsledek dá klasický
(nerelativistický) výpočet, tj. s tzv.
normální („nekvantovou“) hodnotou
„ g_s “ = 1 a „ f_T “ = 1.

Výsledek:
vazba s/l

$$V_{l,s} = \frac{e}{m_0} (\vec{s} \cdot \vec{B}_l) = \frac{Ze^2 \mu_0}{8\pi m_0^2 r^3} (\vec{s} \cdot \vec{l})$$

Orbitální
magnetický
moment
elektronu

$$\vec{\mu}_l = -g_l \frac{e}{2m_0} \vec{l} = -\frac{e}{2m_0} \vec{l}$$



$$Z \cdot \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \vec{\mu}_s \vec{\mu}_l$$

Formálně tvar interakce
dvou mag. dipólů elektronu

Přiblížení silné a slabé vazby

Zbytkovou a spin-orbitální interakci je třeba započítat postupně. Pořadí započtení obou korekcí záleží na síle interakcí. Nejdříve se započte ta silnější.

Skládání momentů hybnosti

Spin i-tého elektronu

Orbitální moment hybnosti i-tého elektronu

Celkový moment hybnosti atomu

$$\vec{J} = \sum \vec{J}_i = \sum (\vec{s}_i + \vec{l}_i) = \sum \vec{s}_i + \sum \vec{l}_i = \vec{S} + \vec{L}$$

Častější případ (lehčí atomy)

Celkový moment hybnosti i-tého elektronu

Celkový spin

Celkový orbitální moment hybnosti

■ **Slabá vazba - těž vazba LS**
(Saundersovo – Russellovo přiblížení)

■ **Silná vazba – těž vazba jj**

SO interakce pro jednotlivý elektron je mnohem **slabší** než zbytková interakce.



SO interakce pro jednotlivý elektron je mnohem **silnější** než zbytková interakce



Veličina se zachovává

Její kvantová čísla mohou určit stav systému

Popis atomu v přiblížení slabé vazby (termy – Saundersova-Rusellova symbolika)

Stav atomu určen pomocí kvantových čísel **J, M_J, L, S**

Hladina - určena kombinací **J, L, S**

Term - určen kombinací **L, S**

Kvantovací vztahy

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

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

Roste po 1

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

$$|L-S| \leq J \leq L+S$$

Roste po 1

$$J_z = M_J \hbar$$

$$-J \leq M_J \leq J$$

BEZ započtení vazby LS stejná energie pro všechna J

$$(\vec{J})^2 = (\vec{S} + \vec{L})^2 = (\vec{S})^2 + 2\vec{S}\vec{L} + (\vec{L})^2$$

Započtení vazby LS

$$V_{LS} \sim \vec{S}\vec{L} \\ \sim [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Term (L,S) se rozpadá na multiplety
(sejmuta degenerace v J, zůstává degenerace v M_J)

Skutečná multiplicita:

počet hodnot J

$$L > S$$

$$2S+1$$

Typický případ

$$L < S$$

$$2L+1$$

Saundersova-Rusellova symbolika

Multiplicita

Typický počet blízkých hladin nebo spekt. čar, ne vždy.

hodnota L (= 0, 1, 2, 3 ...) písmenem S, P, D, F ...

$$2S+1$$

L

J

hodnota J (celočíselná nebo poločíselná)

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$$

tj. singlet, dublet, triplet ...

Snímaní degenerace energie u víceelektronových atomů

Konfigurace uhlíku

(základní stav)

Pashenova symbolika
jednoelektronových stavů
- pouze efektivní potenciál

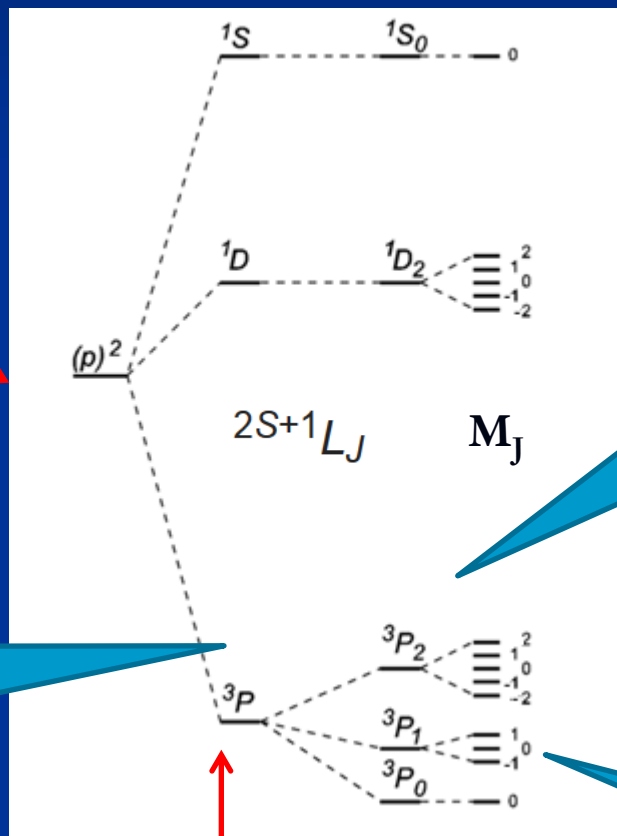


**Madelungovo
pravidlo $n+l$**

Štěpení hladin vlivem
zbytkové interakce
(roli hraje i symetrie vlnové fce)
Sejmutí degenerace u termů -
dané **L a S (resp. $2S+1$)**



Hundovo pravidlo
maximální multiplicity
max. $2S+1$, a pak max. L



Energie
atomu

**Energie v termu
roste s J**

Štěpení hladin termů vlivem SO interakce -
Slabá vazba
Sejmutí degenerace daného termu v J
(zde minimální J v rámci termu 3P)
Saundersova-Ruselova symbolika

Energie v mag. poli $E = -\mu_{J,z} \cdot B$
klesá s rostoucím $\mu_{J,z} = -g_J M_J \mu_B$,
tj. roste s rostoucím M_J

Štěpení hladin v slabém magnetickém poli
Zeemanův jev - Sejmutí deg. v M_J

Atom v elektrickém poli

Starkův jev

- Pokud se atom nachází v elektrickém poli s **intenzitou o velikosti E** , dochází k jeho polarizaci, tj. vzniku indukovaného elektrického dipólového momentu.
- V tomto případě musíme při výpočtu spektra atomu počítat s **dodatečnou interakční energií**.
- V důsledku změn ve **spektru energií atomu** pozorujeme **posuny a rozštěpení spektrálních čar**.


Elektrický dipólový moment
(vektor)

Polarizovatelnost atomu
(skalární koeficient)

Elektrická intenzita
(vektor)

$$\vec{d} = \alpha \vec{E}$$

Energie elektrického dipólu v elektrickém poli


$$E_{\text{el}} = -\vec{d} \cdot \vec{E}$$

Skalární součin

$$E_{\text{el}} = -\alpha E^2$$

Kvadratický Starkův jev

U prvků první skupiny lze v el. poli pozorovat navíc i **lineární Starkův jev**.

Starkův jev

Bez elektrického pole

V elektrickém poli

Původní hladiny energie

Russellova-Saundersova symbolika

$$^{\kappa}L_J$$

Dovolené přechody mezi dvojicemi energetických hladin (splňují výběrová pravidla).

Deexcitace atomu vyzářením fotonu

FOTON:

$$s = 1, m_s = 0, \pm 1$$

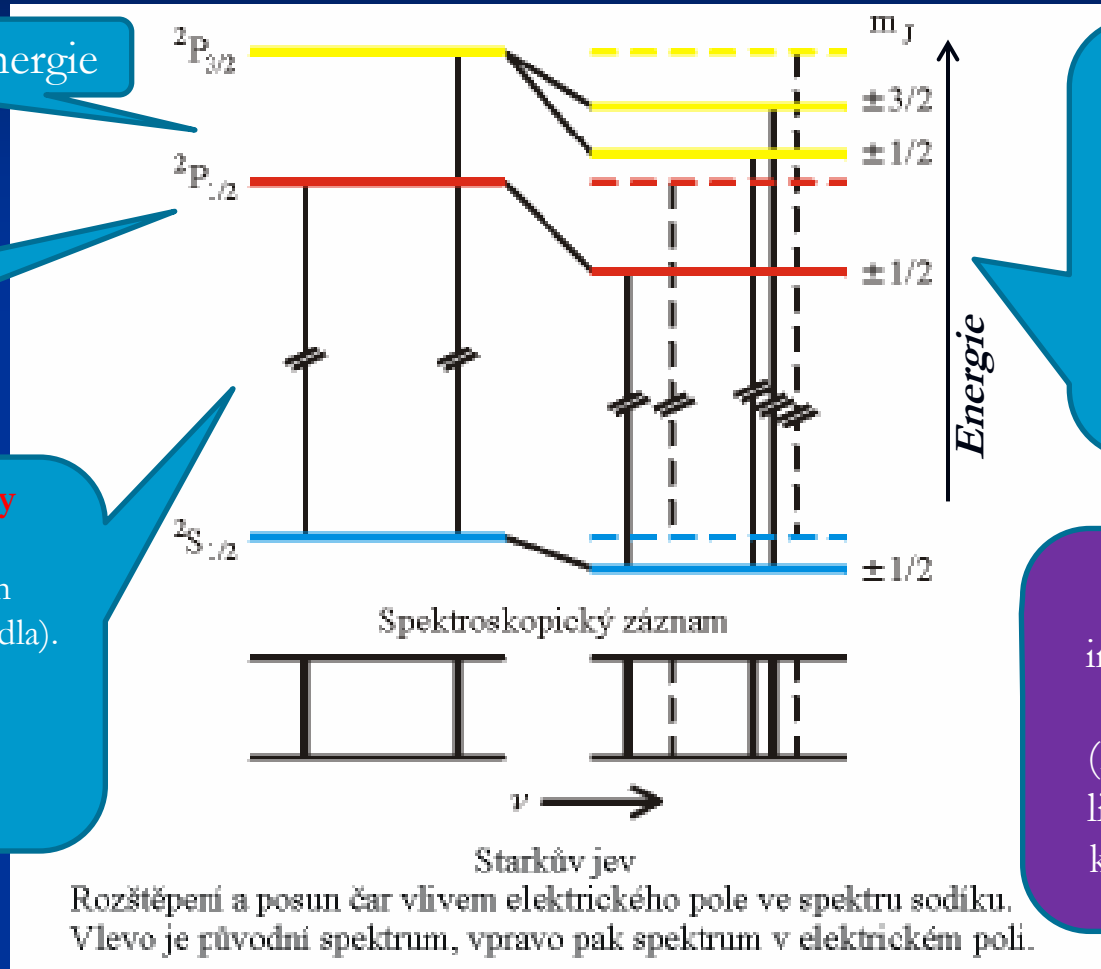
Výběrová pravidla
SO vazba:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

slabá SO vazba (LS)

pak i přibližně

$$\Delta L = (0), \pm 1, \Delta S = 0$$



Hladiny energie se posunou či rozštěpí na několik nových hladin (tzv. **multiplety**) dle hodnot m_J

Rozdíly v energiích rostou s velikostí intenzity elektrického pole. (kvadraticky, někdy i lineární Starkův jev – kvantové vysvětlení)

Původně známá z experimentu (závisí i na konfiguraci) – později potvrzeno teoreticky výpočtem pravděpodobností přechodu (zjednodušeno - jedná se o ty nejpravděpodobnější - nejintenzivnější) Zde platí pro jeden elektron ve valenční slupce (v závorce navíc pro případ dvou elektronů)

Atom v magnetickém poli

Zeemanův jev

- Pokud se atom s permanentním magnetickým momentem nachází ve vnějším magnetickém poli,
- je při výpočtu spektra atomu nutno počítat s dodatečnou interakční energií.
- V elektromagnetickém spektru atomu pozorujeme rozštěpení spektrálních čar

$$E_{\text{mag}} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}$$

$$E_{\text{mag}} = -\mu_{J,z} B$$

$$\mu_{J,z} = g_J M_J \mu_B$$

$$E_{\text{mag}} = -g_J M_J \mu_B B$$

Magnetický moment atomu

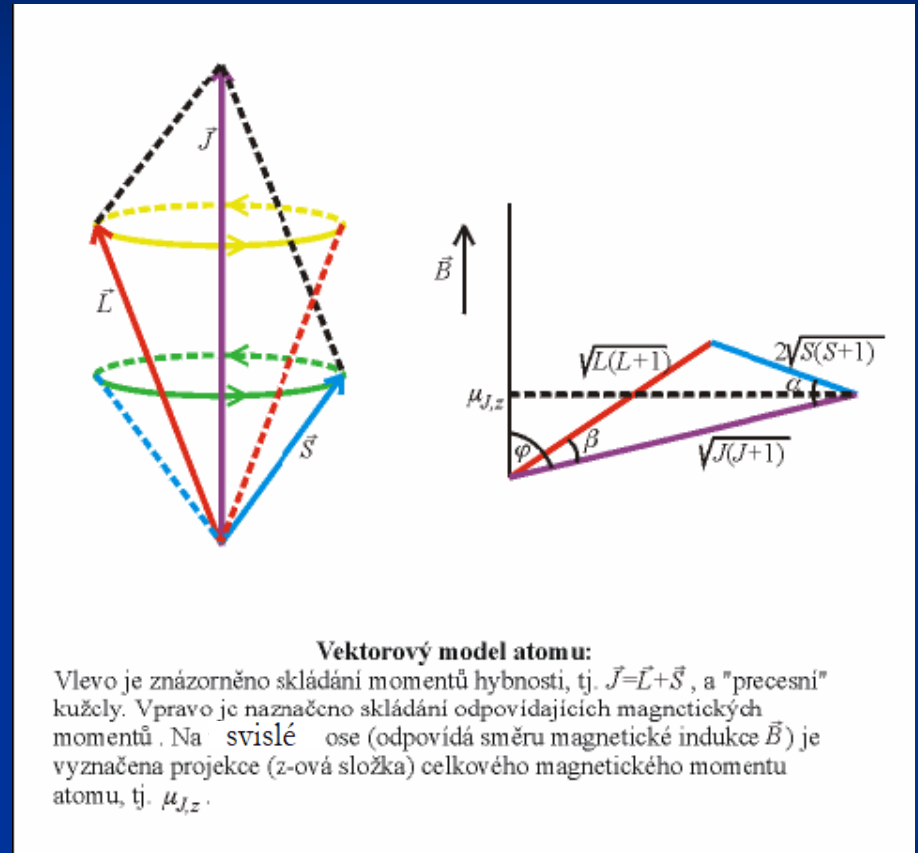
- Z-ová komponenta magnetického momentu

$$\mu_{J,z} = g_J M_J \mu_B$$

- Landého faktor pro atom

$$g_J = -\frac{1}{2} \left(3 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right)$$

Záporné znaménko vyjadřuje skutečnost, že pro záporně nabitou částici je směr momentů opačný



Znaménko se často nezahrnuje jak činíme dříve či dále. Je to v pořádku pokud e v Borově magnetonu bude náboj elektronu a ne ten elementární.

Odvození Landého faktoru pro atom g_J

Definice Landého faktoru atomu

$$\vec{\mu}_J = \frac{-\mu_B}{\hbar} g_J \vec{J}$$

Magnetický moment atomu

$$\vec{\mu}_J = \frac{-\mu_B}{\hbar} \{ \vec{L} + 2\vec{S} \}$$

Moment hybnosti atomu

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Oba momenty mají obecně různý směr.

dělení

$$\frac{\mu_B}{\hbar}$$

$$g_J \vec{J} = \vec{L} + 2\vec{S}$$

Anomální $g_s = -2$

2 identity

$$|\vec{S}|^2 = |\vec{J} - \vec{L}|^2 = |\vec{J}|^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{L} + |\vec{L}|^2 \quad |\vec{L}|^2 = |\vec{J} - \vec{S}|^2 = |\vec{J}|^2 - 2\vec{J} \cdot \vec{S} + |\vec{S}|^2$$

Obecně různý směr vektorů – nelze splnit. Splníme tedy pro střední hodnoty ve smyslu průmětu do směru \vec{J}

$$\cdot \vec{J}$$

$$g_J |\vec{J}|^2 = \vec{L} \cdot \vec{J} + 2\vec{S} \cdot \vec{J}$$

$$|\vec{X}| = \sqrt{X(X+1)}\hbar$$

$$g_J |\vec{J}|^2 = \frac{1}{2} |\vec{J}|^2 + \frac{1}{2} |\vec{L}|^2 - \frac{1}{2} |\vec{S}|^2 + |\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 - |\vec{L}|^2 = \frac{1}{2} (3|\vec{J}|^2 + |\vec{S}|^2 - |\vec{L}|^2)$$

$X = J, L$ a S

Vyloučíme triviální případ

$$\vec{J} = \vec{0} \quad \vec{\mu}_J = \vec{0}$$

dělení $|\vec{J}|^2$

Landého faktor atomu

$$g_J = -\frac{1}{2} \left(3 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right)$$

normální

$S = 0 \rightarrow (-1)$

anomální

$L = 0 \rightarrow (-2)$

Hodnoty z intervalu $(-2, -1)$

doplněno -

Zeemanův jev

Místo původní energetické hladiny (J, S, L) máme **($2J+1$) hladin** – jejich rozštěpení roste s B
Sejmutí degenerace v $M_J = -J, -J+1, -J+2, \dots, J-2, J-1, J$ (J je celé nebo násobky $1/2$)

Dublet dvou blízkých čar D1 a D2 (vliv SO vazby) v elmg. spektru

$B = 0$

$B > 0$

$B = 0$

$B > 0$

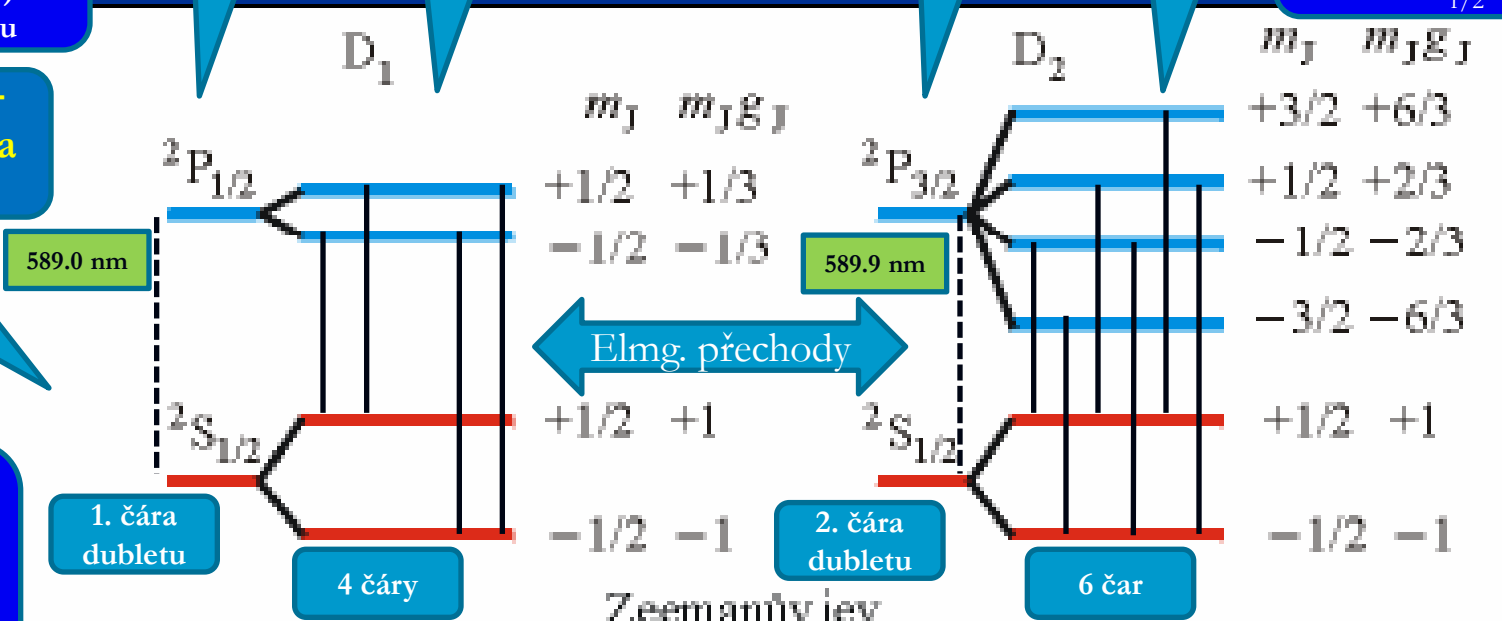
$^2P_{3/2}$ je ve skutečnosti výš než $^2P_{1/2}$

Russellova-Saundersova symbolika

$^{\kappa}L_J$

Výběrová pravidla

$\Delta J = 0, \pm 1$
 $\Delta M_J = 0$
 slabá SO vazba
 $\Delta L = (0), \pm 1$
 $\Delta S = 0$



Zeemanův jev
 Rozštěpení a posun čar vlivem magnetického pole ve spektru sodíku.
 Vlevo je původní spektrum, vpravo pak spektrum v magnetickém poli.

Rozštěpení (vzdálenost) hladin energií je úměrná interakční energii s mag. polem

$$E_{\text{mag}} = -g_J M_J \mu_B B$$

Zeemanův jev - poznámky

- Původně Zeeman pozoroval ve slabém magnetickém poli (do 1 T) štěpení spektrálních čar na **lichý počet linií** (singletu na triplet) tzv. **normální Zeemanův jev**.
 - Ten se tehdy teoreticky vysvětloval pouze na základě **existence orbitálního momentu hybnosti**, který má **lichý počet projekcí** ($2L+1$, kdy L je celočíselné) do směru magnetického pole).
- V jiných experimentech pozorované rozštěpení spektrálních čar na **sudý počet linií** (např. u tzv. jednoelektronových atomů) se pak označovalo jako **anomální Zeemanův jev**.
 - Tehdy jej totiž nešlo vysvětlit stejně jako v případě normálního jevu. Paradoxně se anomální jev pozoruje u atomů častěji než jev normální.
 - Správný teoretický popis anomálního jevu (prezentovaný na předešlých snímcích) byl možný až po objevu **spinu elektronu** (**dvě projekce** do směru magnetického pole, $m_s = \pm 1/2$, celkový moment hybnosti pak může mít i **sudý počet projekcí** ($2J+1$, kdy J je poločíselné)).
 - U některých víceelektronových atomů je celkový moment hybnosti tvořen jen celkovým orbitálním momentem ($J = L$), v případě, že **celkový spin je nulový** ($S = 0$), a tak se pozoruje **lichý počet linií**. Teoretické vysvětlení je stejné jako v případě anomálního jevu, ale principiálně odpovídá původnímu popisu nezahrnujícímu spin.
- V teorii se tak někdy rozlišuje popis pro
 - „**anomální jev**“ - (poločíselná hodnota J) a
 - „**normální jev**“ - (celočíselná hodnota $J=L, S=0$), kdy se tzv. spin neuplatňuje.

Pashenův - Backův jev

- V silném mag. poli může být **interakce magnetického momentu** s tímto polem **větší než spinorbitální interakce** (hovoří se někdy o rozbití SO interakce).
- Nejdříve se musí **započítat zvlášť interakce orbitálního a spinového magnetického momentu** atomu s mag. polem (v rámci tzv. **poruchové teorie** se postupně započítávají formou **korekcí celkové energie** odpovídacích různým interakcím elektronů v atomu , a to to od nejsilnější po nejslabší).
- V případě zanedbání SO interakce započítáme nezávislé energie **orbitálního a spinového magnetického momentu** atomu s mag. polem

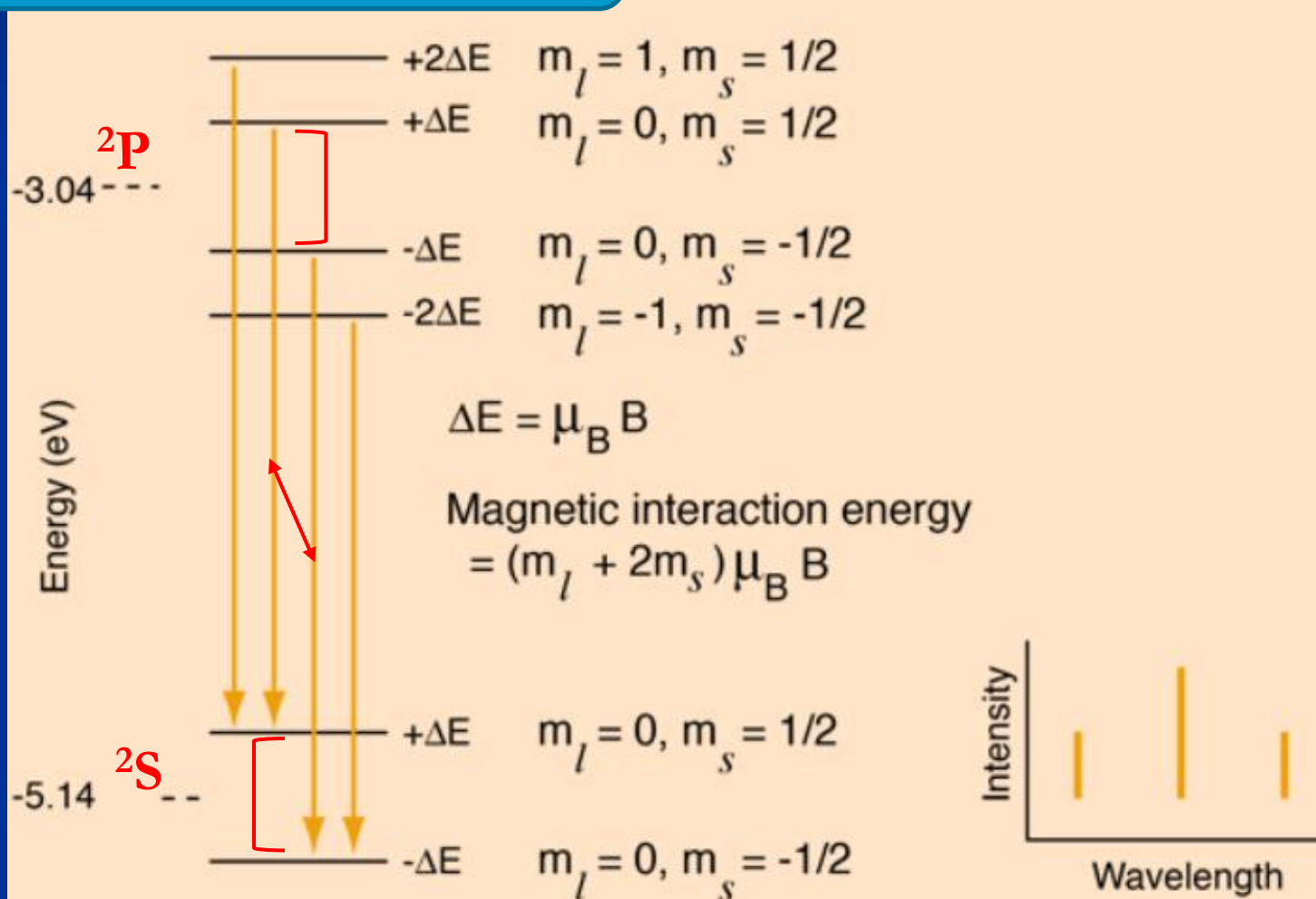
$$E_{mag} = -(\mu_{L,z} + \mu_{S,z})B = -(M_L + 2M_S)\mu_B B$$

- Historickým paradoxem je, že **triplet pozorovaný** Zeemanem **u atomu vodíku** , se správně teoreticky popisuje jako Pashenův –Backův jev. I pro použité slabé mag. pole je totiž interakce mag. momentu atomu vodíku s tímto polem větší než **velmi slabá SO interakce**. Podle teorie jsou sice čtyři možné přechody mezi energetickými hladinami, ale dva odpovídají stejnému rozdílu energií - centrální čára je tak dvakrát silnější).

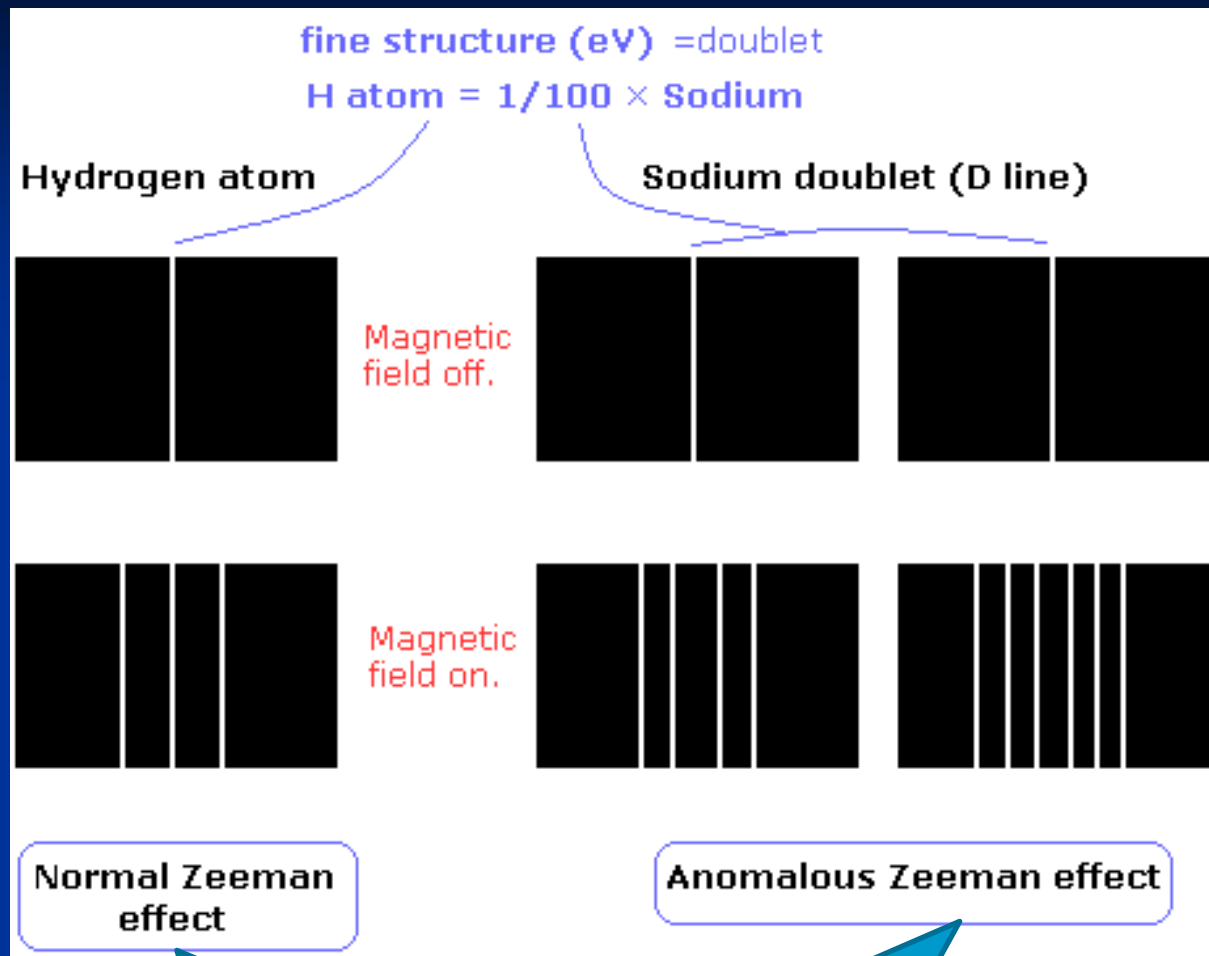
Pashenův-Backův jev

(sodík)

Termy se štěpí interakcí se silným mag. polem, která je silnější než spin-orbitální interakce



Příklady štěpení spektrálních čar v magnetickém poli



U vodíku je správné teoretické vysvětlení na základě Paschenova-Backova jevu (nikoliv chybný předpoklad $S=0, J=L$)

U sodíku je správné teoretické vysvětlení na základě Zeemanova jevu pro celkový magnetický moment, kdy J je poločíselné.

Zpřesnění popisu spekter atomů

(nejvýznamnější)

- **Zbytková interakce**, též korelační interakce, podstatná pro víceelektronové atomy.
- **Relativistické korekce**, jednočásticové kvantově-relativistické korekce na bázi Diracovy teorie. Nejvýznamnější jsou
 - **SO interakce**
 - **relativistická hmotnostní korekce** (hmotnost závisí na rychlosti viz též Sommerfeldův model atomu)
 - **kontaktní interakce** (interakce elektronu a jádra - významná v blízkosti jádra)

Zpřesnění popisu spekter atomů

(další kvantově-relativistické korekce elektronů)

- **Relativistické korelační korekce**, další kvantově-relativistické korekce ve víceelektronových atomech:
 - **křížová spin-orbitální interakce** (vazba spinu a orbitálního momentu hybnosti různých elektronů)
 - **spin-spinová interakce elektronů**
 - **orbitálně-orbitální interakce elektronů**
 - **retardační korekce** (retardace, resp. zpoždování elektrostatické interakce v důsledku konečné rychlosti šíření světla)
 - **kontaktní interakce elektronů** navzájem

Zpřesnění popisu spekter atomů

(korekce dané interakcí s jádrem)

- **Korekce ovlivněné vlastnostmi atomového jádra**, v atomech je nutné uvážit kromě dominantní elektrostatické interakce elektronů s jádrem atomu též další korekce spojené s přítomností jádra:
 - **Interakce mag momentu elektronů s mag. momentem jádra** (I-J vazba, velmi slabá vazba v důsledku velmi malého magnetického momentu jádra – **jaderný magneton** $\mu_N = e \hbar / 2m_p$ je mnohem menší než **Bohrův magneton** $\mu_B = e \hbar / 2m_e$, protože $m_p \gg m_e$, mag. pole jádra je tak velmi slabé)
 - **Izotopová hmotnostní korekce** (při přesnějším popisu se musí uvážit konečná hmotnost jádra M – to tak není zcela nehybné – lze započíst pomocí nahrazení hmotnosti elektronu m_e tzv. **redukovanou hmotností elektronu** μ_e ($1/\mu_e = 1/m_e + 1/M$). **Energie atomu pak závisí na M** , která je různá pro různé izotopy stejného prvku.

Zpřesnění popisu spekter atomů

(nejmenší korekce energie atomů)

- **Korekce kvantové teorie pole**, přesný kvantově-relativistický popis založen na **kvantové teorii polí** (elmg. pole se nechápe jako vnější parametr (rigidní potenciál), ale řeší se problém vzájemné interakce pole elektronů a elmg. pole (pole fotonů popsané **kvantovou elektrodynamikou**) – obojí pole hrají roli proměnných.
 - Korekce se ve spektru projeví jako tzv. **Lambovo posunutí** spektrálních čar oproti jejich poloze spočtené jen na základě jednoelektronové Diracovy teorie.

Kvantová teorie polí vychází z představy popisu celého pole pomocí souboru částic daného typu. Při excitaci pole se jeho energie mění po kvantech, které odpovídají generaci reálných částic a antičástic příslušného typu. Na základě Heisenbergova vztahu mezi neurčitostí energie a dobou měření je navíc možná generace virtuálních částic (zapůjčení energie na dobu kratší, než je doba měření). Představa popisu jednoho elektronu tak neodpovídá přesně realitě (máme. obecně $N+1$ elektronů a N pozitronů). Viz též informace k fyzice elementárních částic.

Interakce mezi atomy

- Je zprostředkována **elektromagnetickou interakcí**
- Ve většině případů hraje významnější roli elektrická interakce, resp. **elektrostatická interakce** (slabší magnetické síly lze tak obvykle zanedbat).
- Vysvětlit působení mezi atomy není obecně možné pouze na základě klasického pohledu na elektrostatickou interakci (Coulombův zákon), **system musíme popisovat kvantově**.
- Mezi atomy může vznikat velmi pevná vazba – interakce mezi atomy je silná (velké síly z pohledu jiných interakcí v molekulách) – tzv. **chemická vazba** (velké vazebné energie) – vznikají **molekuly**
- Mezi atomy nebo molekulami působí také slabší síly – tzv. **slabé mezimolekulové interakce** (malé vazebné energie) – mohou vznikat např. shluky atomů či molekul = klastry

Jedna ze čtyř základních fyzikálních interakcí.

Nezaměňovat se silnou interakcí hadronů či kvarků, což je jedna ze čtyř základních fyzikálních interakcí.

Opět nezaměňovat se slabou interakcí ve smyslu základní fyzikální interakce

Podmínky vzniku chemické vazby

Podmínka rovnováhy

- Atomy v molekule se musí nacházet v takových vzájemných vzdálenostech (**rovnovážné polohy**), ve kterých jsou síly jimiž na sebe atomy vzájemně působí **nulové**.

Podmínka stability

- Na atomy při vychýlení z rovnovážných poloh musí působit síly, které vrací atomy do těchto poloh, v rovnovážné poloze má tedy molekula i **nejnižší interakční energii** (též potenciální energie nebo potenciál).

Někdy je vhodné odlišit „**metastabilní stav**“, kdy tato energie není nejnižší (globální minimum energie - základní stav), ale odpovídá lokálnímu minimu, kdy platí podmínka stability pouze pro malé výchylky, při větších může systém přejít na nižší hladinu energie.

Poznámka – stejně to platí i pro vznik klastrů v důsledku slabé mezimolekulové interakce.

Dvouatomová molekula

(příklad matematické formulace podmínek)

Matematická formulace - potenciální energie U je funkcí vzdálenosti R mezi atomy – $U(R)$

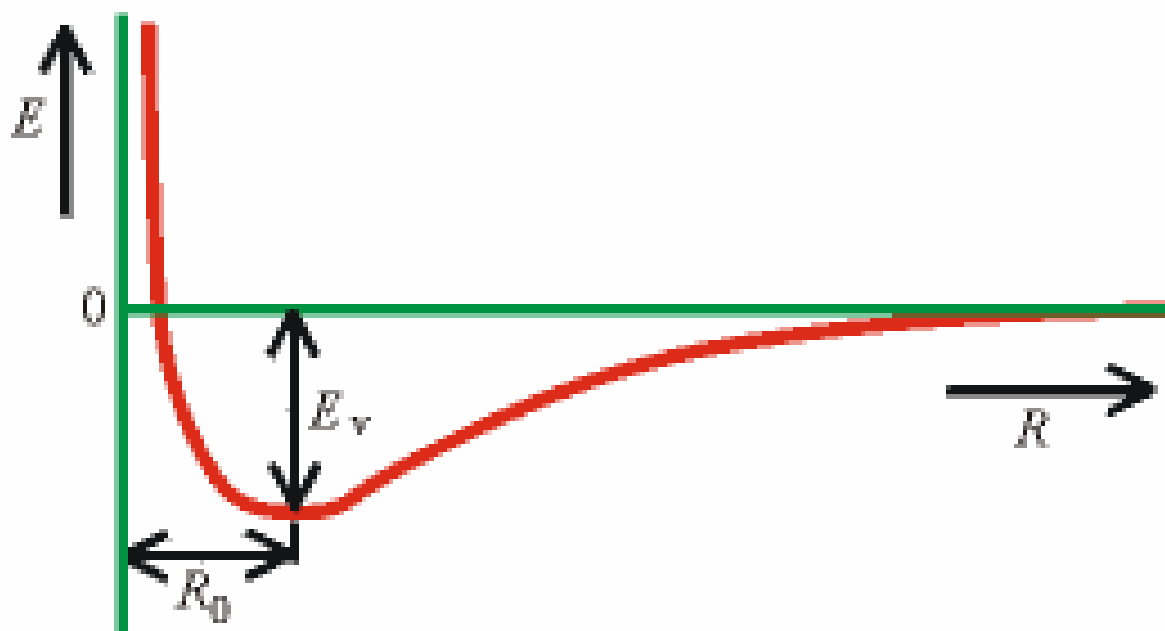
- **Podmínka rovnováhy**
(nulová síla, extrém fce)

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R=R_0} = 0$$

- **Podmínka stability**
(extrém – minimum fce)

$$\left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0} \geq 0$$

Graf potenciální energie



Interakční energie dvouatomové molekuly

Závislost interakční energie (potenciálu) dvou atomů na jejich vzdálenosti. Vzdálenost R , představuje délku vazby v dvouatomové molekule a E_v její vazebnou energii.

Dvouatomové molekuly

Elektronegativita
a klasifikace vazeb
dle polarity :

Ionizační energie – dodaná
k odtržení elektronu (ionizaci atomu)

Elektronová afinita – energie uvolněná
při zachycení elektronu atomem

Mullikenova elektronegativita
(v eV)

$$\text{Absolutní elektronegativita} = (E_I + E_A)/2$$

Paulingova elektronegativita
(bez rozměru)

$$|\chi_A - \chi_B| = (\text{eV})^{-1/2} \sqrt{E_d(\text{AB}) - [E_d(\text{AA}) + E_d(\text{BB})]/2}$$

Referenční
 $\chi_{\text{H}} = 2,2$

E_d – disociační energie, zde dvouatomové, molekuly je energie
potřebná k jejímu rozštěpení na volné atomy
(např. molekula A-B se rozštěpí na atomy A a B energií $E_d(\text{AB})$)

Lze použít přibližný přepočít

$$\chi = (2 \cdot 0,187) \cdot (E_I [\text{eV}] + E_A [\text{eV}])/2 + 0,17$$

$$E_d(\text{AB}) = E(\text{A}) + E(\text{B}) - E(\text{AB})$$

Energie
atomu A

Energie
molekuly AB

- **Nepolární (homopolární)**, na žádném z atomů není parciální elektrický náboj, jak tomu je u homonukleárních molekul.

Rozdíl elektronegativit < 0,4

- **Polarizovaná (semipolární), též polární**, na každém z atomů je stejně velký částečný parciální náboj opačného znaménka.

0,4 < Rozdíl elektronegativit < 1,7

- **Silně polarizovaná (heteropolární), též iontová** neboli **elektrovalenční**, na každém z atomů je elektrický náboj s velikostí blížící se hodnotě elementárního elektrického náboje („elektron přešel od jednoho atomu k druhému“).

1,7 < Rozdíl elektronegativit

Typ vazby mezi atomy

Iontová vazba



Objasnění vzniku této chemické vazby

- Původ **odpudivých sil mezi atomy** je u všech typů vazeb stejný – **elektrostatické odpuzování kladně nabitých jader**, jejichž náboj je ale částečně stíněn elektrony v atomových obalech.

Yukavův potenciál
(stíněný coulombický potenciál)

$$U(R) = (a / R) \cdot e^{-k \cdot R},$$

$a > 0$ (odpuzování, zvýšení U)
konstanta stínění $k > 1$

Mocninný potenciál

$$U(R) = \alpha / (R^n),$$

$\alpha > 0$ (odpuzování, zvýšení U)
 $n > 1$, nejčastěji $n=12$

- Původ **přitažlivých sil** lze vysvětlit rovněž na základě elektrostatiky jako **přitahování iontů s opačnou polaritou náboje** (coulombický potenciál pro příslušné náboje iontů).

Kovalentní vazba

- **Kovalentní** - zde ve smyslu **nepolární chemické vazby**.
- Původ **odpudivých sil mezi atomy** vysvětlíme **stejně – elektrostatické odpuzování kladně nabitých jader**, jejichž náboj je ale částečně stíněn elektrony v atomových obalech.
- Objasnění **přitažlivých sil** je na rozdíl od vazby iontové možné teprve **na základě kvantové mechaniky**.
- Při řešení se vychází ze **Schrödingerovy rovnice** pro molekulu,
- důležitou úlohu při objasnění podstaty nepolární vazby pak hraje **princip nerozlišitelnosti identických částic**, jehož přímým důsledkem je tzv. **výměnná interakce**.
- S využitím kvantově mechanických výpočtů je pak možné objasnit i polární vazbu a zpřesnit popis vazby iontové.

Molekula vodíku

- V rámci kvantového popisu je nutno vyřešit SR pro 2 jádra a 2 elektrony.
- Protože jádra jsou těžká, můžeme je v základním přiblížení považovat za nehybná a řešit SR jen pro elektrony – **tzv. Born –Openheimerovo, popřípadě adiabatické přiblížení**

Polohy jader hrají v BSR jen roli **parametrů** (jsou to neznámé/volné konstanty nikoliv proměnné). **Vlnové funkce i energie v BSR jsou funkcí těchto parametrů .**

- Pro řešení SR pro elektrony můžeme použít některou z přibližných metod – jedna z prvních byla **metoda valenční vazby** (Heitler a London).

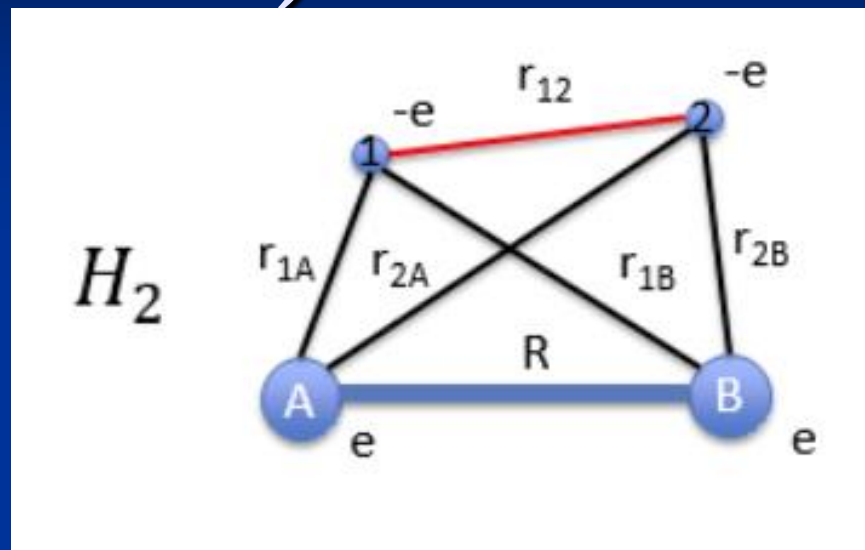
Molekula vodíku (hamiltonián)

Úkol: Napište SR i
pro jiné molekuly

V rámci Bornovy-
Oppenheimerovy aproximace
operátor kinetické energie při
řešení SR pro elektrony
neuvažujeme

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{\hbar^2}{2m_p} (\nabla_A^2 + \nabla_B^2)$$

$$+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{A2}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}$$



Pro počátek
v jádře A
platí

$$\begin{aligned} \vec{R} &= (R, 0, 0) & r_{AB} &= R = |\vec{R}| \\ r_{1A} &= r_1 = |\vec{r}_1| & r_{2A} &= r_2 = |\vec{r}_2| \\ r_{1B} &= |\vec{r}_1 - \vec{R}| & r_{2B} &= |\vec{r}_2 - \vec{R}| \\ r_{12} &= |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \end{aligned}$$

Celková elektrostatická
interakční energie tak závisí jen
na polohách obou elektronů a na
parametru R

Metoda valenční vazby

- Podle původní myšlenky se hledalo řešení SR pro dva elektrony – tzv. **molekulový orbital** ve tvaru součinu

$$\Phi_R^{VB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_R^{VB}(1, 2) = \Psi_A(1)\Psi_B(2)$$

- Potenciální energie z řešení SR $U(R)$ je rovna tzv. **Coulombickému integrálu**

Celková interakční energie systému je funkcí poloh obou elektronů (integrační proměnné) a vzdálenosti jader R (pevný a volný parametr)

Vážená střední hodnota U

$$C(R) = \iint_{V_1 V_2} (\Psi_A(1))^2 (\Psi_B(2))^2 U_R(1, 2) d1 d2$$

Funkce má jen plytké minimum – neobjasňuje vazbu v molekule vodíku

Váhou je zde hustota pravděpodobnosti nalezení 1. a 2. elektronu v daných polohách

Princip nerozlišitelnosti

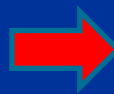
- V kvantové fyzice **nelze** ani v principu **rozlišit dvě identické částice**.

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

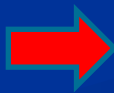
- Stav systému částic tak nesmí být ovlivněn **záměnou dvou identických částic**.

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

- V kvantové fyzice je stav systému popsán vlnovou funkcí. Při formální záměně dvou identických částic (jejich souřadnic)



- funkce nezmění znaménko (**symetrické funkce**)



- funkce změní znaménko (**antisymetrické funkce**).

Korigovaná metoda valeční vazby

- Funkce má navíc určitou symetrii

+ - symetrická funkce

- - antisymetrická funkce

$$\Phi_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^{VB \pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_R^{VB \pm}(1, 2) = K(\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1))$$

- **Hustota pravděpodobnosti má 3 členy** – 3 určité integrály má potenciální energie – 1. a 3. jsou stejné (polovina $C(R)$) 2. integrál je nový člen – důsledek nerozlišitelnosti

$$\begin{aligned} \rho(1, 2) &= (\Phi_R^{VB \pm}(1, 2))^2 = \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \left((\Psi_A(1))^2 (\Psi_B(2))^2 \pm 2\Psi_A(1)\Psi_B(2)\Psi_A(2)\Psi_B(1) + (\Psi_A(2))^2 (\Psi_B(1))^2 \right) \end{aligned}$$

Interakční energie

- **Interakční energie v metodě valenční vazby** je po korekci na nerozlišitelnost částic dána součtem (resp. rozdílem) dvou členů

$$\bar{U}^{VB\pm}(R) \doteq C(R) \pm X(R)$$

Coulombic +
eXchange integral

- První člen je coulombický integrál druhý označujeme jako **výměnný integrál**

$$X(R) = \iint_{V_1 V_2} U_R(1,2) \Psi_A(1) \Psi_B(2) \Psi_A(2) \Psi_B(1) d1 d2$$

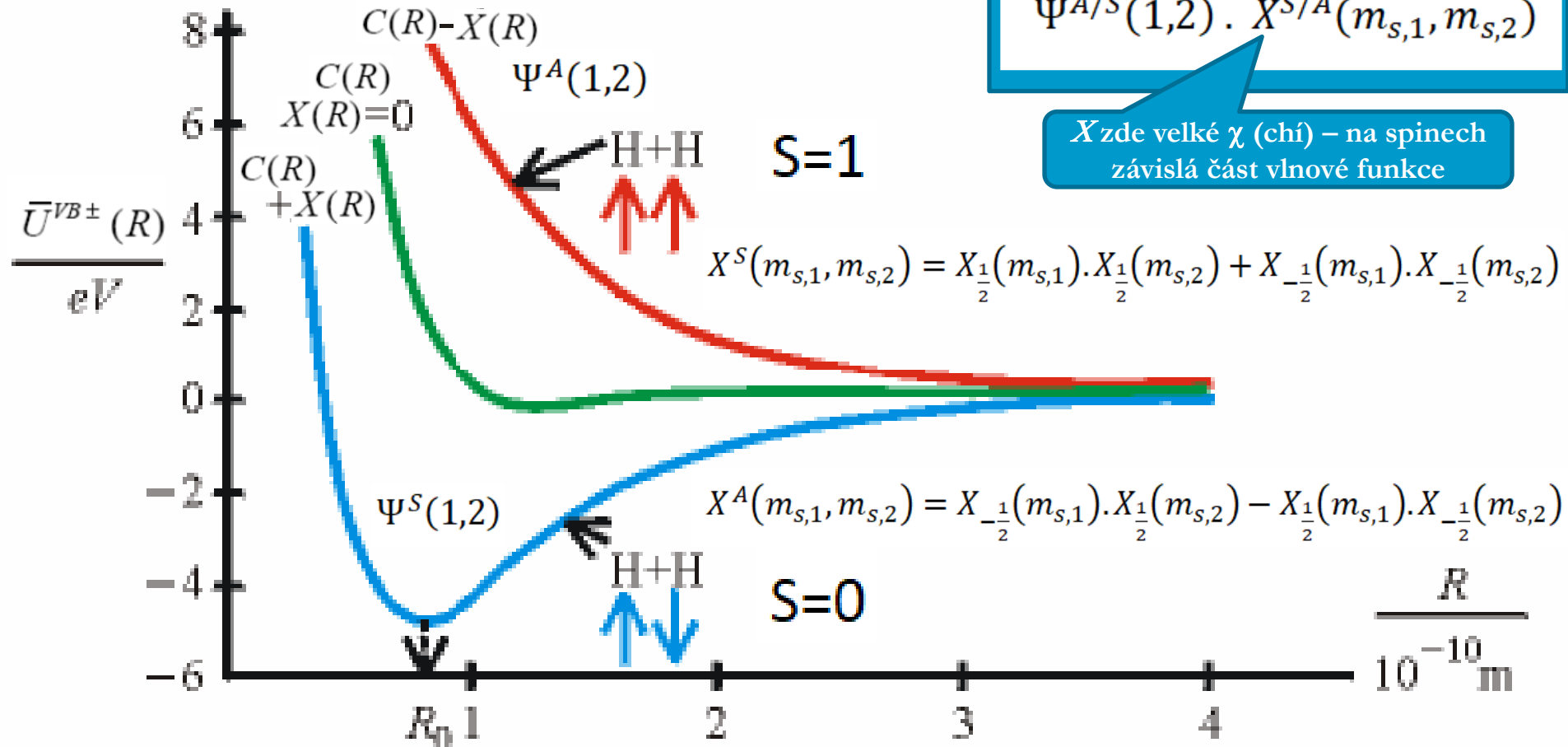
Graf interakční energie

- Vazba vzniká pro symetrický molekulový orbital – oba elektrony v něm mají opačnou orientaci „spinu“

Antisymetrický spinorbital

$$\Psi^{A/S}(1,2) \cdot X^{S/A}(m_{s,1}, m_{s,2})$$

X zde velké χ (chí) – na spinech závislá část vlnové funkce



Dvě vlastní funkce operátoru spinu
(či dva dvousložkové vektory)

$$X_{+1/2} \text{ a } X_{-1/2}$$

$$X_{m_s = \pm \frac{1}{2}}(\pm 1/2) = 1 \quad X_{m_s = \pm \frac{1}{2}}(\mp 1/2) = 0$$

Různé přístupy tvorby MO pomocí AO

Metoda valenční vazby (VB):

Jednoelektronové AO

$$\Phi_{\vec{R}_A, \vec{R}_B}^{VB\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_R^{VB\pm}(1, 2) = K(\Psi_A(1)\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\Psi_B(1))$$

Dvouelektronový MO (nemáme jednoelektronové stavy pro molekulu)

Metoda lineární kombinace AO (LCAO):

Jednoelektronové MO pomocí AO

Dvouelektronový symetrický MO

$$\Psi_{MO}^{LCAO\pm}(1) = (\Psi_A(1) \pm \Psi_B(1))$$

$$\Psi_{MO}^{LCAO\pm}(2) = (\Psi_A(2) \pm \Psi_B(2))$$

$$\Psi_{MO}^{LCAO+}(1,2) = K \Psi_{MO}^{LCAO+}(1) \cdot \Psi_{MO}^{LCAO+}(2) =$$

$$= K \cdot \{ (\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)) + (\Psi_A(1)\Psi_A(2) + \Psi_B(1)\Psi_B(2)) \}$$

kovalentní příspěvek - VB

iontový příspěvek

– oba elektrony u jednoho z atomů, bývá přeceněn

Kombinace VB a LCAO:

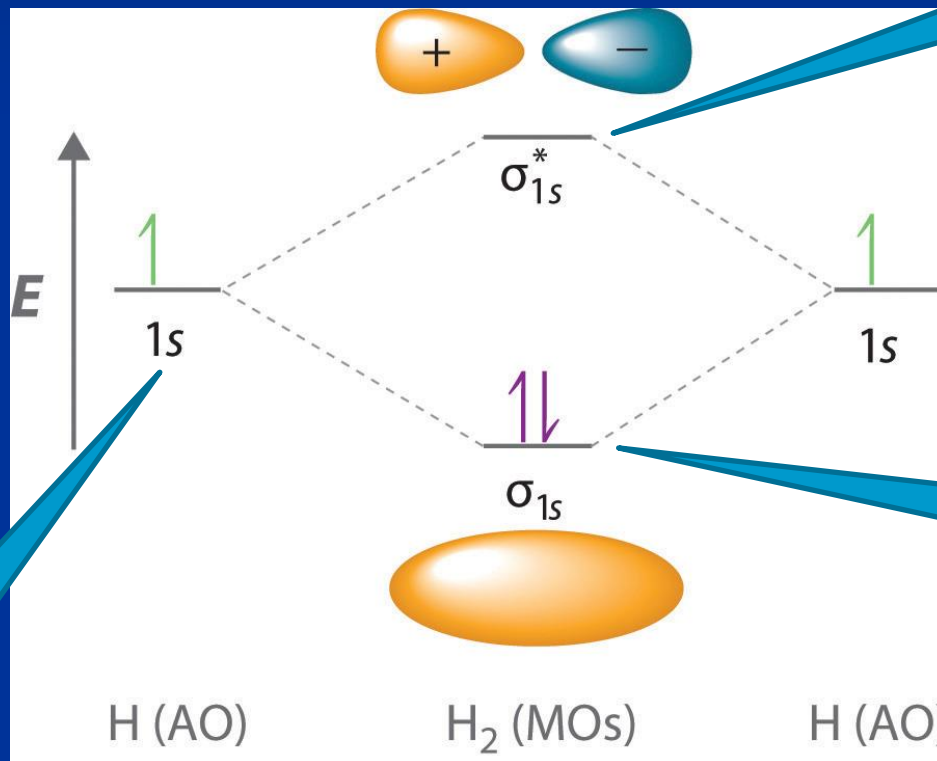
$\lambda < 1$

$$\Psi_{MO}^+(1,2) = K \cdot \{ (\Psi_A(1)\Psi_B(2) + \Psi_A(2)\Psi_B(1)) + \lambda \cdot (\Psi_A(1)\Psi_A(2) + \Psi_B(1)\Psi_B(2)) \}$$

Elektronové stavy v molekule

(metoda LCAO)

Molekula vodíku



Atomový orbital

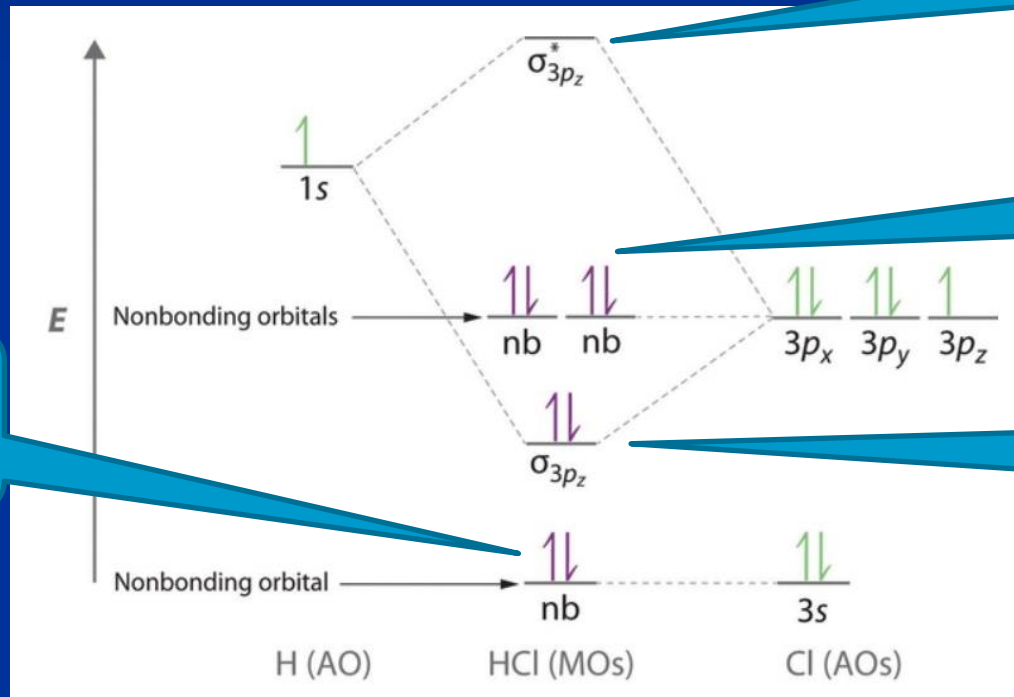
Atomový orbital

Vazebný molekulový orbital

Antivazebný molekulový orbital

Elektronové stavy v molekule

Molekula HCl



Nevazebný
molekulový
orbital

Antivazebný
molekulový
orbital

Nevazebné
molekulové
orbitály

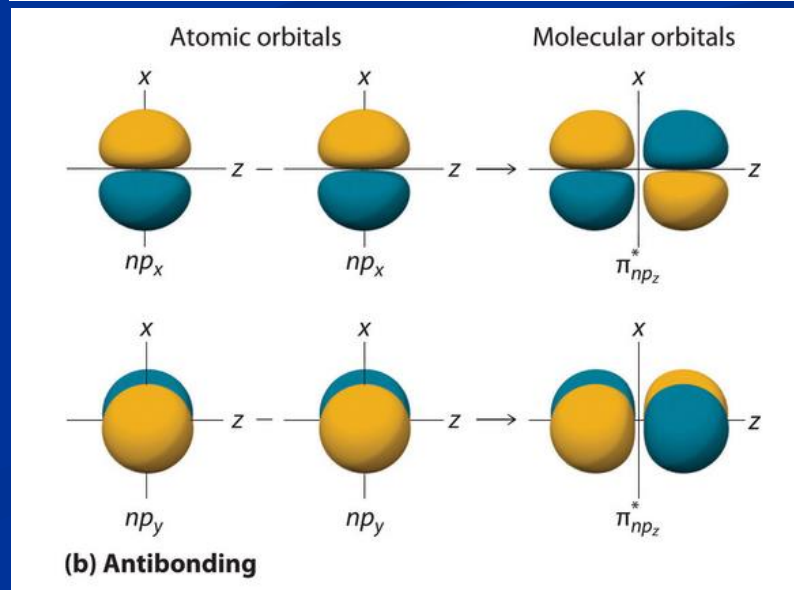
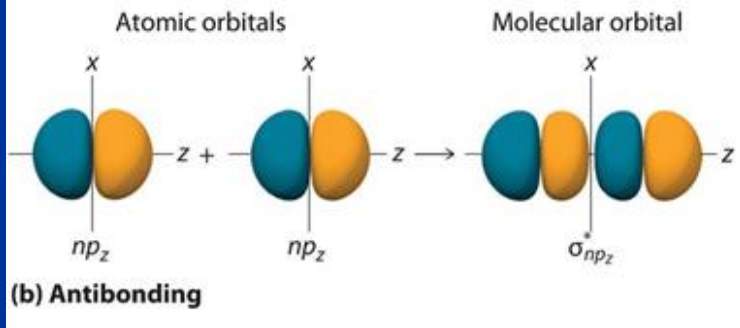
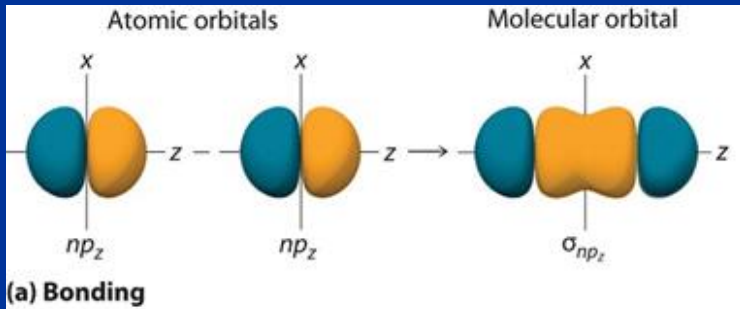
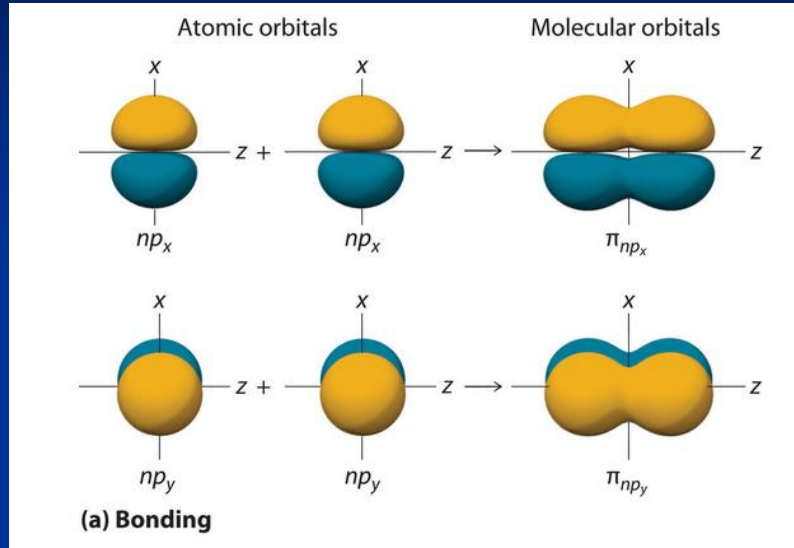
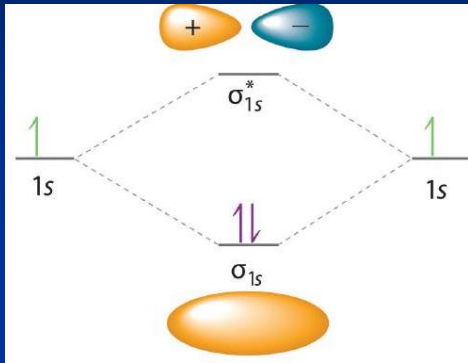
Vazebný
molekulový
orbital

Typy a značení MO

MO σ

Pozor – u převzatých obrázků je svislá osa x, ne z (osa molekuly)

MO π



Zápis elektronové konfigurace molekuly

Zapíše se obsazení jednoelektronových molekulových orbitalů (pravidla jako u atomových orbitalů)

Molecule	Electron Configuration	Bond Order
Li ₂	$(\sigma_{2s})^2$	1
Be ₂ (unstable)	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$	0
B ₂	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^2$	1
C ₂	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4$	2
N ₂	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4 (\sigma_{2px})^2$	3
O ₂	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^2$	2
F ₂	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^4$	1
Ne ₂ (unstable)	$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}, \pi_{2pz})^4 (\pi_{2py}^*, \pi_{2pz}^*)^4 (\sigma_{2px}^*)^2$	0

Symbolika molekulových termů

(pro lineární a symetrické molekuly)

- Jedná se o analogii popisu atomových termů, zde pro dvouatomové homonukleární molekuly, případně molekuly se středem inverze

$$M_L = \sum_i m_{l_i}$$

Magnetické kvant. číslo celkového orbitálního momentu hybnosti. Stavů $\pm |M_L|$ mají stejnou energii (degenerace). K popisu stavu stačí absolutní hodnota.

Analogie L u atomových termů

Symbol kv. čísla projekce orbitálního momentu hybnosti do směru osy molekuly $\Lambda = |M_L| = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ tj. 0, 1, 2, 3 ...

Celkové spinové číslo **S**

Multiplicita $2S+1$

$$2S+1 \Lambda^{(+/-)}_{\Omega, (g/u)}$$

Kvantové číslo $\Omega = |M_L| + M_S = \Lambda + M_S$



Symetrie MO vůči zrcadlení souřadnic vůči libovolné rovině obsahující osu molekuly.
 + $\Psi(x,y,z)$ nezmění znaménko po zrcadlení
 - $\Psi(x,y,z)$ změní znaménko po zrcadlení

Analogie J u atomových termů. Stejnou energii mají stavy (M_L, M_S) a $(-M_L, -M_S)$. Jsou vždy dvě dvojice s různou energií, např.:
 (1, 1/2) a (-1, -1/2) s $\Omega = 3/2$,
 (1, -1/2) a (-1, 1/2) s $\Omega = 1/2$.
 Spinorbitální vazba snímá degeneraci v Ω .

Symetrie MO vůči inverzi souřadnic s počátkem v těžišti.

Tato symetrie pro heteronukleární molekuly chybí

g -gerade (německy sudá)
 tj. symetrická: $\Psi(-x,-y,-z) = \Psi(x,y,z)$
u -ungerade (německy lichá) tj.
 antisymetrická: $\Psi(-x,-y,-z) = -\Psi(x,y,z)$

Pro $\Lambda > 0$, lze vždy nalézt dvě Ψ , antisymetrickou i symetrickou, Jen pro $\Lambda = 0$ máme

buď Σ^+ nebo Σ^-

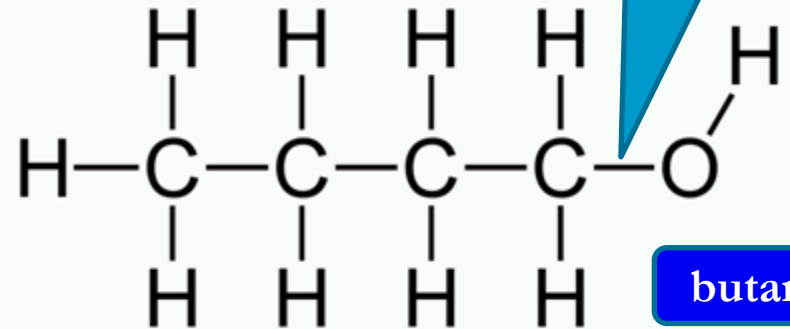
Víceatomové molekuly

Strukturní
vzorec

Lewis – sdílení
elektronového páru
mezi atomy

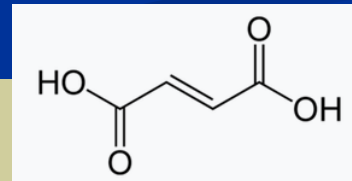
Model lokalizovaných vazeb

- vychází z představy, že vazba mezi dvěma sousedními atomy ve víceatomové molekule není podstatně ovlivněna vazbami zbývajících atomů v molekule.

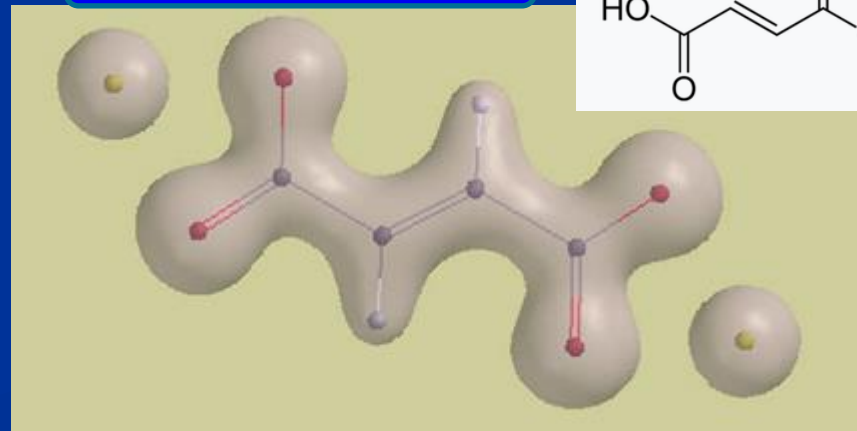


butanol

Kyselina fumarová



- Vazba, resp. vazebné elektrony jsou tedy podle tohoto modelu lokalizovány („vázaný“) pouze na dané sousední atomy.



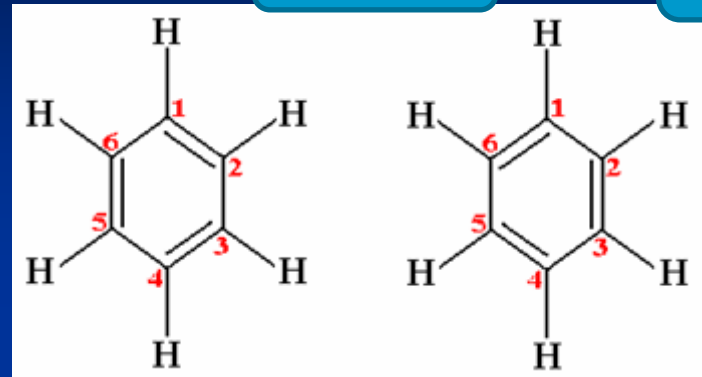
Víceatomové molekuly

Model delokalizovaných vazeb

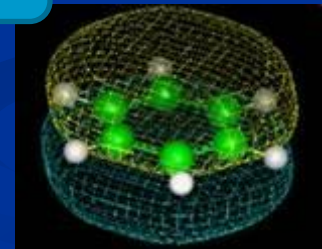
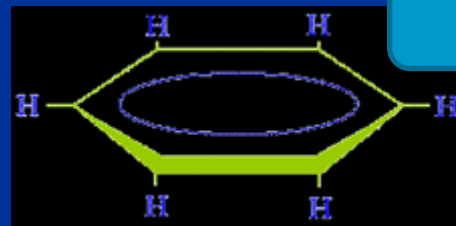
- je nutné použít v případech, kdy model lokalizovaných vazeb selhává.
- Vazebné elektrony nejsou lokalizovány u konkrétních atomů.
- Tento model více odpovídá představám kvantové mechaniky, podle kterých existuje nenulová pravděpodobnost výskytu kdekoli v molekule.

benzen

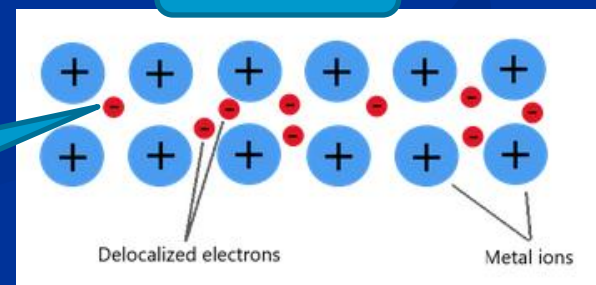
Izomerie
 C_6H_6



Delokalizované elektrony π



kovy



Delokalizované elektrony = volné elektrony způsobující vodivost kovů

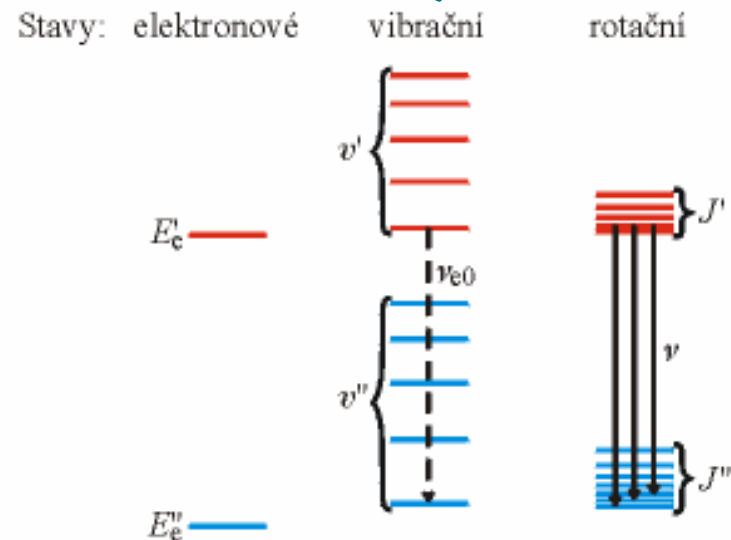
Spektra molekul

- Jádra molekul nespočívají nehybně v rovnovážných polohách, ale vykonávají **rotační a vibrační pohyby**.
- Energie molekuly je součtem **energie elektronového systému a vibrační a rotační energie molekuly**.
- Výsledné spektrum je kombinací **elektronového, rotačního a vibračního spektra**.

Rozdíl mezi sousedními hladinami

Mírný růst pro anharmonické kmity, konstatní pro harmonické kmity

Úměrný J

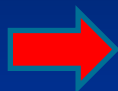


Spektrum molekuly (elektronové, vibrační a rotační):
Vlevo jsou uvedeny dvě elektronové hladiny dvouatomové molekuly, uprostřed je znázorněno jejich rozštěpení vlivem vibrací molekuly na vibrační hladiny a vpravo je naznačeno štěpení vybraných vibračních hladin vlivem rotace molekuly na rotační hladiny.

Vibrace molekul

Lineární harmonický oscilátor klasicky a kvantově

Lineární oscilátor



modelový případ - částice je vázána na přímku

Tzv. tuhost

Harmonický oscilátor



Síla je úměrná výchylce x

$$F_x = -k(x - x_0) = -\frac{d}{dx}U(x)$$

potenciál má parabolickou závislost x^2

$$U(x) = \frac{k}{2}(x - x_0)^2$$

Pohybová rovnice LHO (klasická = nekvantová fyzika)

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$$

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}$$

Počátek souřadnic volíme obvykle tak aby $x_0 = 0$

Její řešení jsou harmonické kmity s úhlovou frekvencí ω_0

Energie kmitů v závislosti na aktuální výchylce je libovolná .

klasicky spojitě spektrum LHO

Kvantový LHO

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

Z řešení SR lze získat energetické spektrum

Hamiltonián pro sestavení SR

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Diskrétní spektrum (kvantově)

Nejmenší energie kmitů není nulová

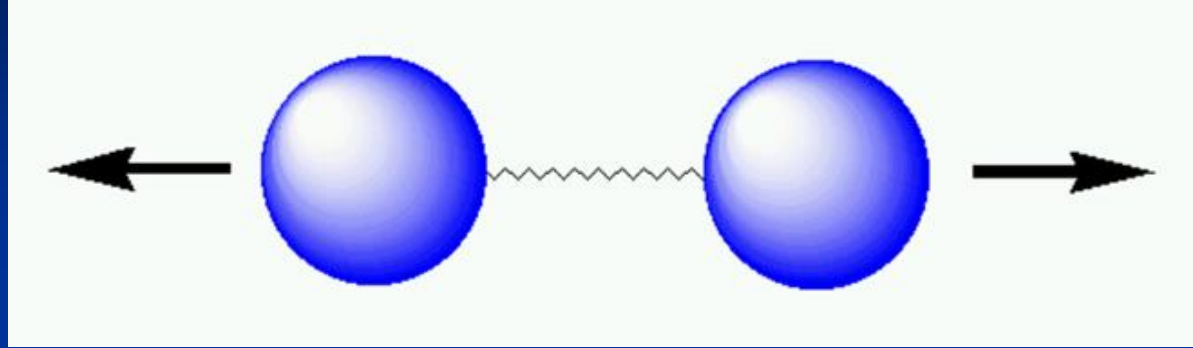
Kvantové číslo

Ve vhodných souřadnicích lze popsat vibraci N-atomové molekuly jako nezávislé oscilace těchto souřadnic

Energie nulových kmitů

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$$

Vibrace dvouatomové molekuly



Přibližný popis - malé výchylky

Úhlová frekvence vibrací

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M'}}$$

Konstanta meziatomových sil

Taylorův rozvoj v minimu do 2.ř. výchylek

$$U(R) = U(R_0) + \left. \frac{dU(R)}{dR} \right|_{R=R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U(R)}{dR^2} \right|_{R=R_0} (R - R_0)^2$$

Lze volit = 0

V minimu = 0

Redukovaná hmotnost

$$\frac{1}{M'} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$$

Homonukleární molekula

$$M_1 = M_2 = M$$

Vibrační číslo

Pohyb dvou atomů s hmotnostmi M_1 a M_2 se popíše jako pohyb těžiště a částice s redukovanou hmotností

Vibrační energie molekuly

$$E_v = \hbar \sqrt{\frac{2}{M} \left. \frac{d^2U}{dR^2} \right|_{R=R_0}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

k

Analogie n u LHO

Rotace dvouatomové molekuly

Vztah pro rotační energii

Moment hybnosti

Kvantován

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$E_r = \frac{\vec{J}^2}{2I}$$

Moment setrvačnosti

Vše pro obecnou molekulu

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

Rotace kolem těžiště u dvouatomové molekuly

$$M_1 R_1 = M_2 R_2 \quad R_1 + R_2 = R_0 \quad I = M_1 R_1^2 + M_2 R_2^2$$

$$R_1 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} R_0 \quad R_2 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} R_0$$

$$I = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} R_0^2 = M' R_0^2$$

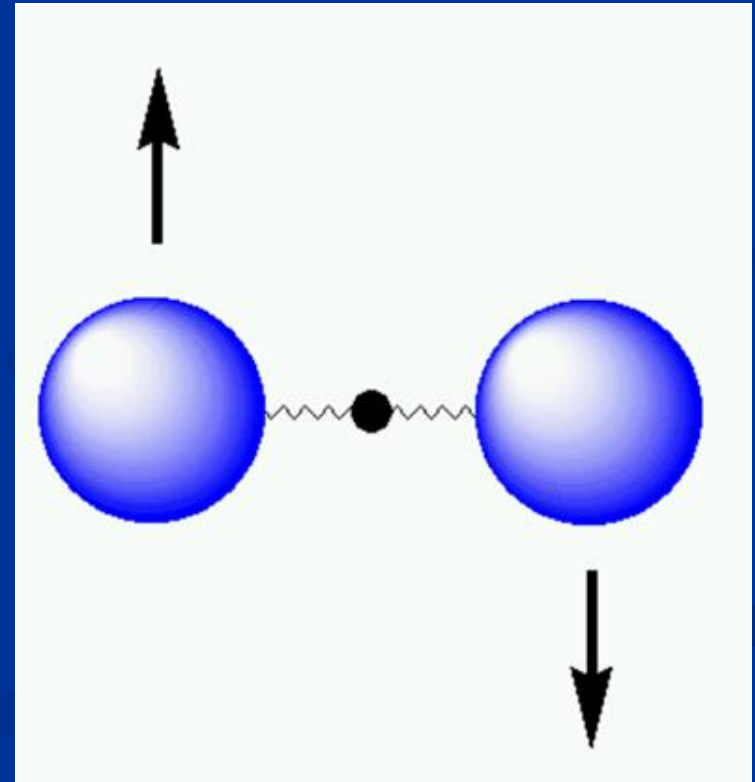
Homonukleární molekula

$$M_1 = M_2 = M \quad M' = M/2$$

$$R_1 = R_2 = R_0/2$$

Rotační energie molekuly

$$E_r = \frac{\hbar^2}{MR_0^2} J(J+1)$$



Infračervená a Ramanova spektroskopie

Ramanův rozptyl

- neelastický rozptyl
- rozptýlený foton má větší nebo menší energii
- rozdíl energií fotonu odpovídá rozdílu vibračních hladin

Rayleighův rozptyl

- elastický rozptyl
- foton nemění energii

Infračervená absorpce

- energie fotonu do vibračních stavů

