

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Co byste měli po dnešní přednášce umět:

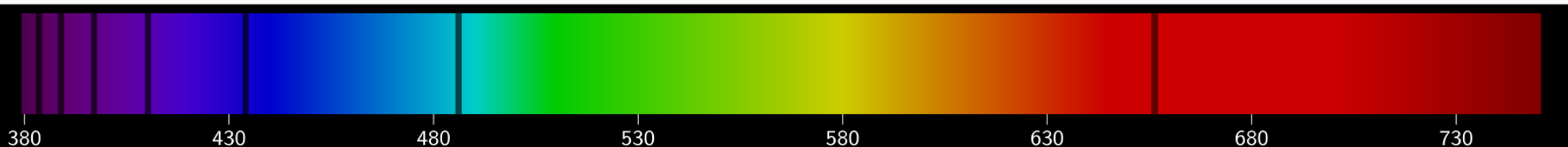
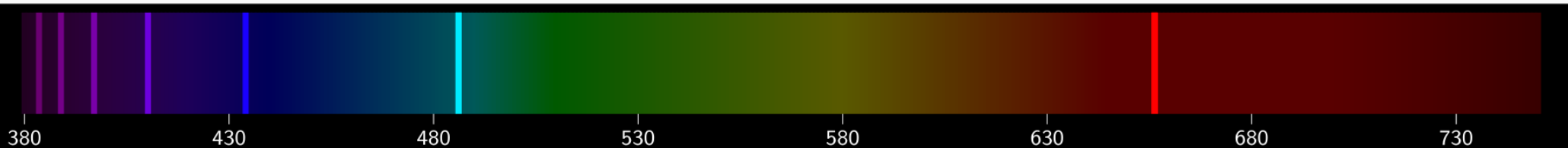
- definovat a ve správných souvislostech použít termíny: výběrová pravidla, spektrum atomu
- porovnat Rutherfordův a Bohrovův model atomu
- vyložit vznik spektra atomů na základě Bohrova modelu atomu, včetně vlivu izotopu prvku a změny elektronu za jinou částici
- vysvětlit omezení Bohrova modelu atomu
- vyložit fyzikální princip Hartreeho a Hartreeho-Fockovy metody včetně jejího použití
- vysvětlit princip Frankova-Hertzova experimentu a jeho souvislost s Bohrovým modelem atomu
- vysvětlit, čím a jak je určena poloha prvku v periodické tabulce
- vysvětlit průběh závislosti atomových poloměrů a ionizačních energií na atomovém čísle

H_δ

H_γ

H_β

H_α



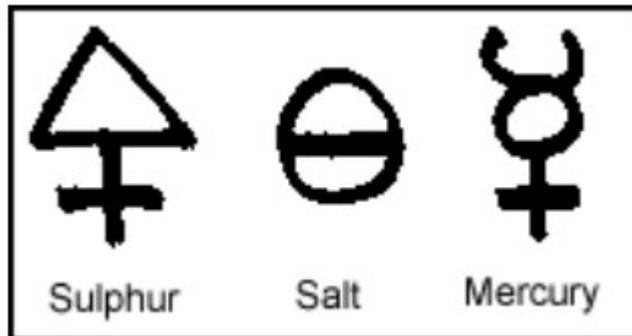
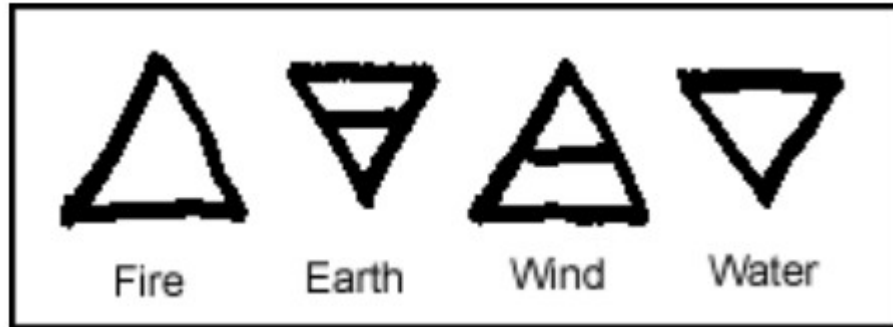
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů

Pojem prvku

alchymie

Paracelsus (16.st)



	Gold the noble metal from the golden sun, the perfect sphere	Sol	Sunday
	Silver the wise crescent of the white lustrous moon	Luna	Monday
	Iron the hard metal for the god of war, marked by Mars' shield & spear	Mars	Tuesday
	Mercury (quicksilver) the swift messenger's caduceus	Mercury	Wednesday
	Tin the symbol for the god of lightning	Jupiter	Thursday
	Copper the vain maiden rose from the seas near Cyprus, source of Cu	Venus	Friday
	Lead the dull, slow-moving old man carrying a scythe & hourglass	Saturn	Saturday

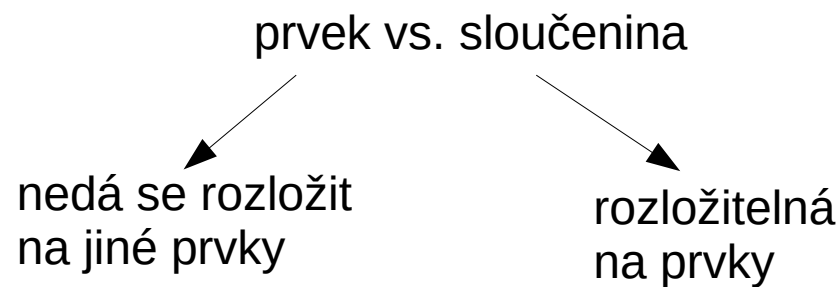
	Aries	Calcination		Libra	Sublimation
	Taurus	Congelation		Scorpio	Separation
	Gemini	Fixation		Sagittarius	Ceration
	Cancer	Solution		Capricorn	Fermentation
	Leo	Digestion		Aquaries	Multiplication

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

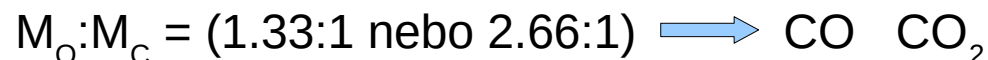
Elektronová struktura atomů



John Dalton (1766-1844)



např. C a O tvoří 2 sloučeniny



zákon o stálých a možných poměrech slučovacích

Atomová teorie:

- všechny prvky sestávají z malých částecek - atomů,
- ty jsou nedělitelné a neměnné
- všechny atomy daného prvku jsou stejné (stejná hmotnost)
různé atomy \leftrightarrow různé hmotnosti (atomová váha)
 \exists konečný soubor prvků (char. hmotnost)
- sloučenina = kombinace atomů více prvků (pevné poměry, případně násobné)
chem. reakce = přeskupení kombinací atomů

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

ESSAI D'UNE SYSTEME DES ÉLÉMENTS

D'APRES LEURS POIDS ATOMIQUES ET FONCTIONS CHIMIQUES,

par D. Mendeleeff,

profess. de l'Univers. à S-Petersbourg.

Ti=50	Zr= 90	?=180.
V=51	Nb= 94	Ta=182
Cr=52	Mo= 96	W=186
Mn=55	Rh=104,4	Pt=197
Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
Ni=Co=59	Pt=106,6	Os=199

H=1	Cu=63,4	Ag=108	Hg=200		
Be= 9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112		
B=11	Al=27,4	?=69	Ur=116	Au=197?	
C=12	Si=28	?=70	Sn=118		
N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210?	
O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?		
F=19	Cl=35,5	Br=80	I=127		
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133	Tl=204.
	Ca=40	Sr=87,6	Ba=137	Pb=207.	
	?=45	Ce=92			
?Fr=56	La=94				
?Yt=60	Di=95				
?In=75,5	Th=118?				

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

→ protonové číslo (nikoliv hmotnost Co Ni)

1875: objev Ga (spektroskopie)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

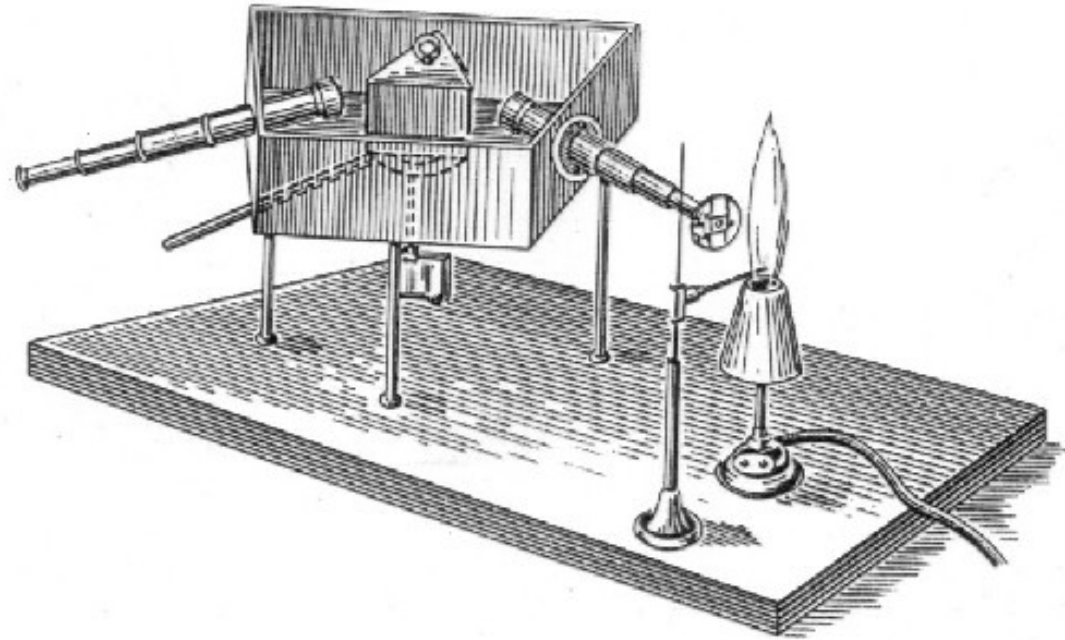
Elektronová struktura atomů

spektroskopie



Gustav Kirchhoff
Rudolf Bunsen

1860 - objev Cs, Rb



zbarvení plamene kahanu ... atomová spektroskopie



Zbarvení plamene :	Lze soudit na přítomnost :
žluté (do oranžova, dlouho trvajcí)	Na
červené : cihlové krvavě	Ca Sr, Li
zelené : žlutozelené slabě zelené smaragdově zelené nebo modrozelené	Ba H ₃ BO ₃ Cu, Tl
modré : sivě modré slabě modré	As (česnekový zápach) Sn, Sb, Hg, Pb, In
světle fialové	K, Rb, Cs

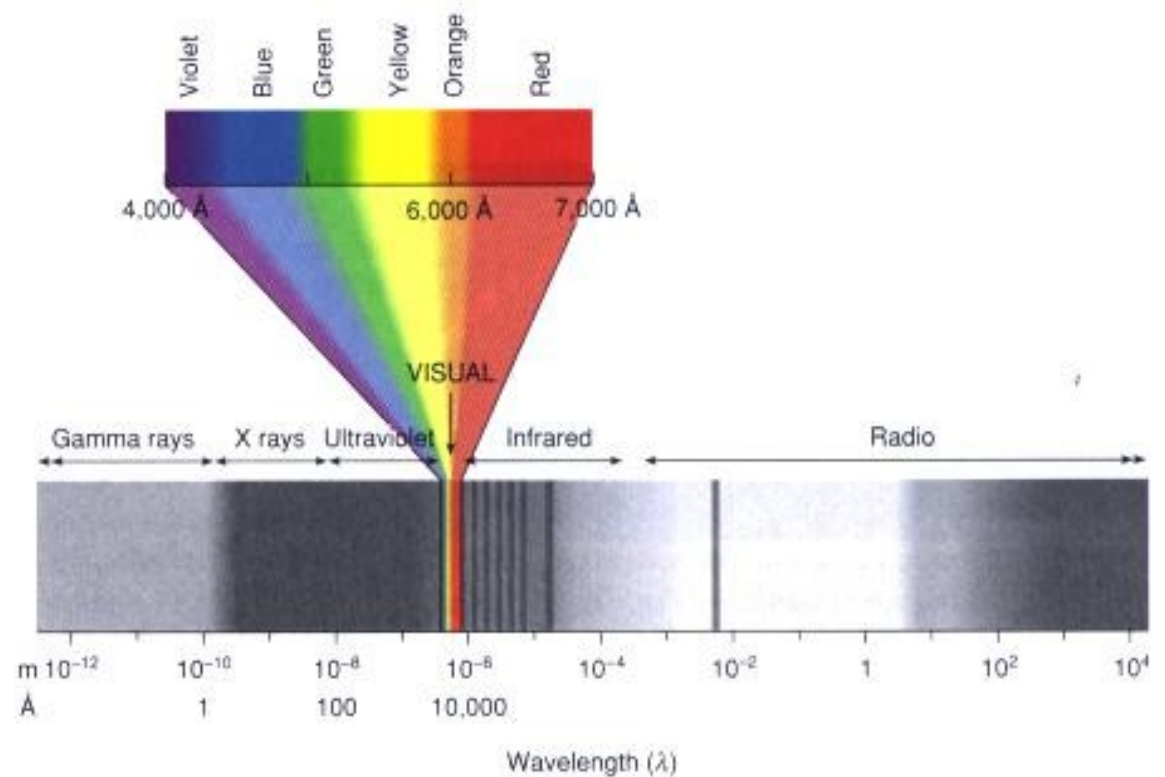
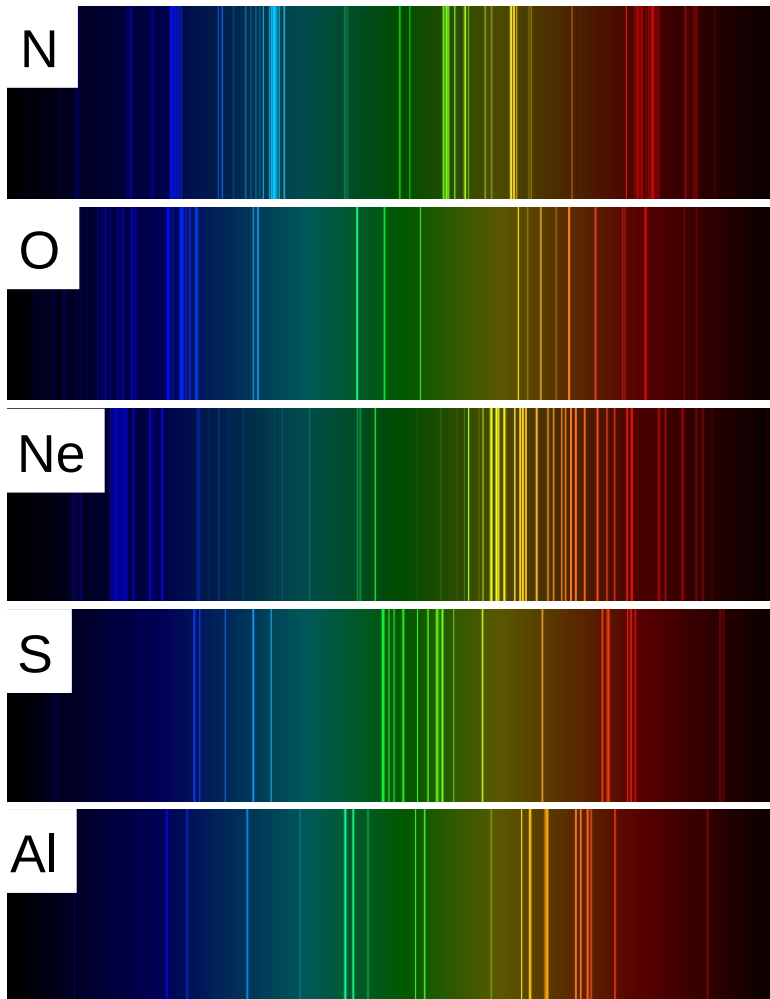
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů

spektroskopie

jednotlivé prvky \longrightarrow charakteristická spektra

- identifikace, atlasy spekter
- hledání nových prvků (~ 1/4 nalezena díky spektroskopii)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

sluneční spektrum

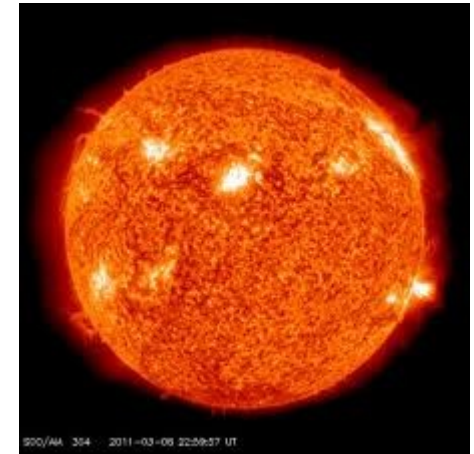
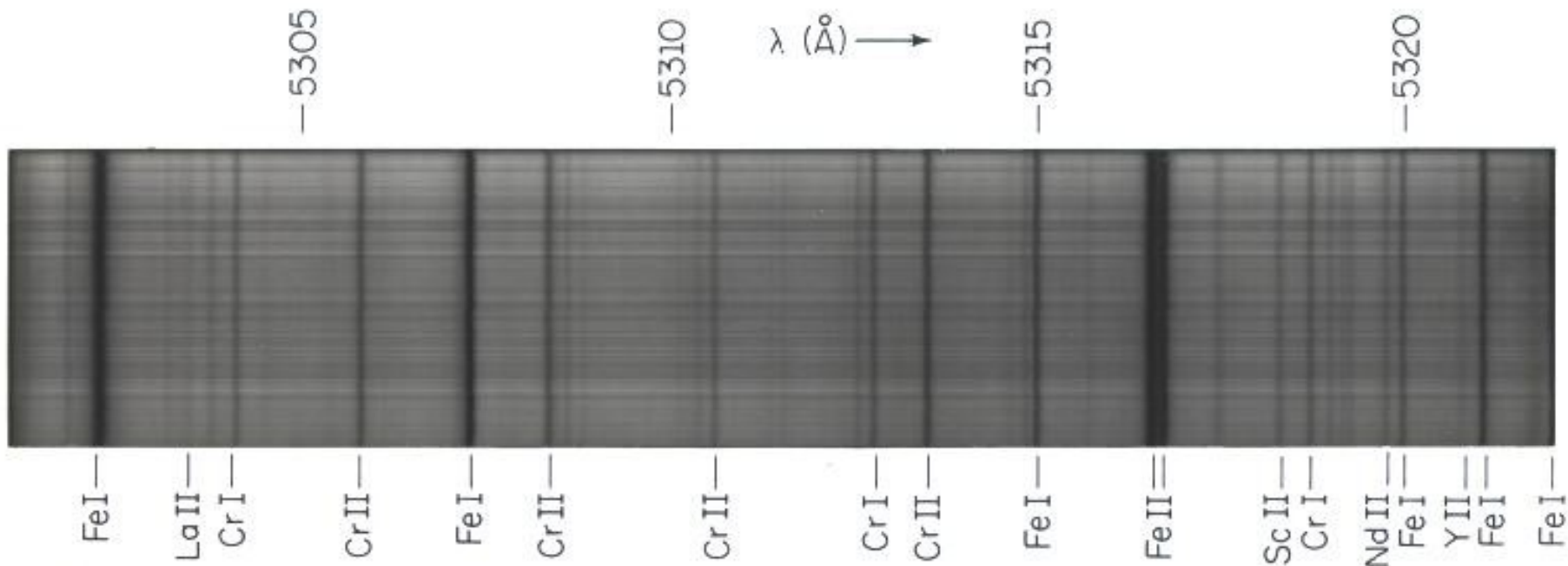
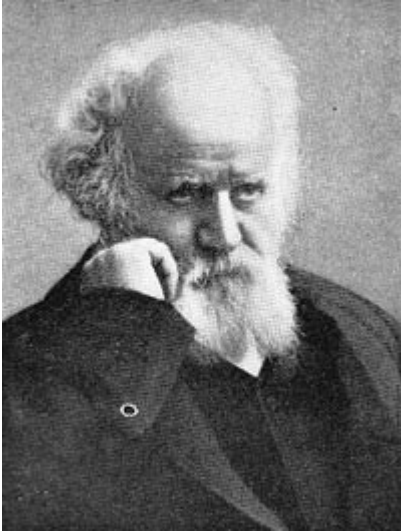


Figure 30.5 The Fraunhofer dark lines in the visible part of the solar spectrum. Only a few of the most prominent lines are represented here.

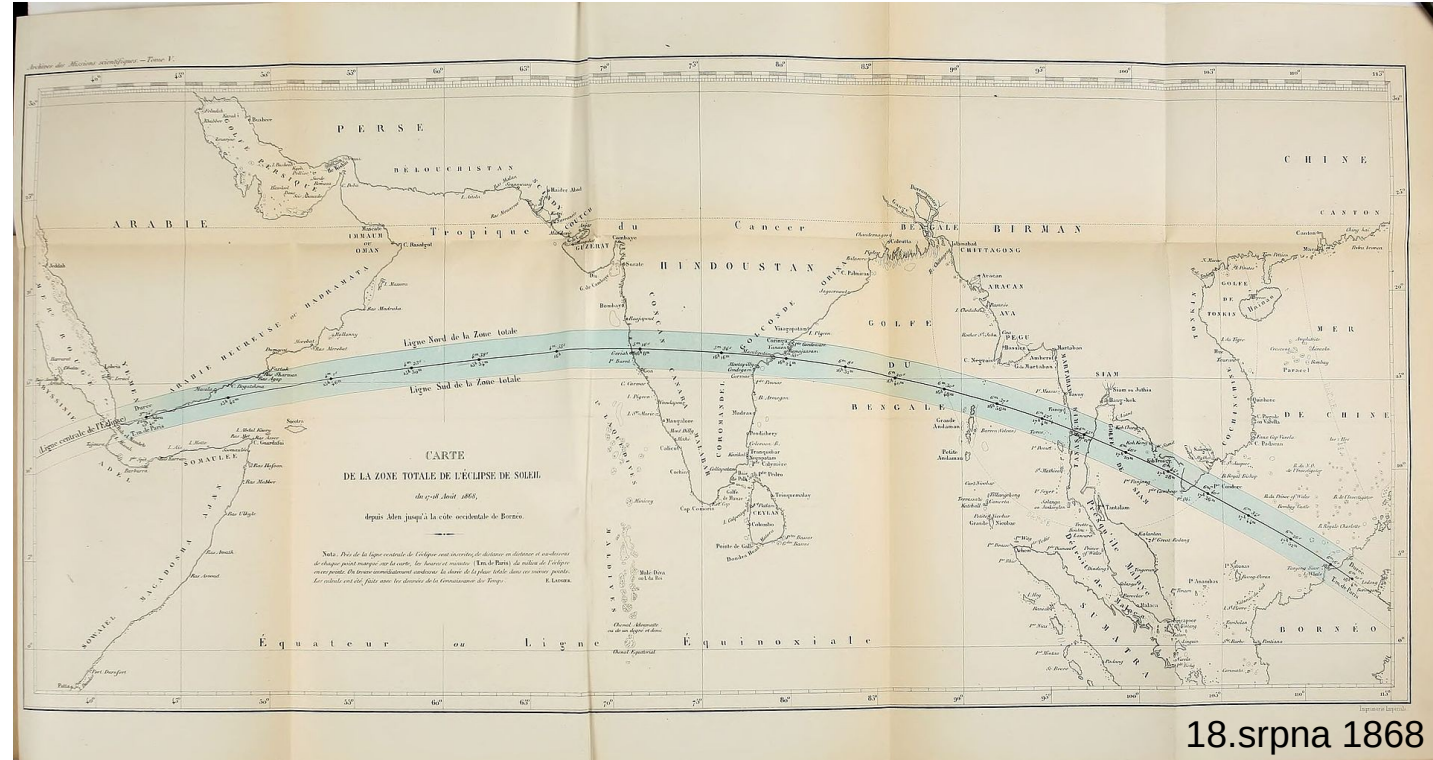


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

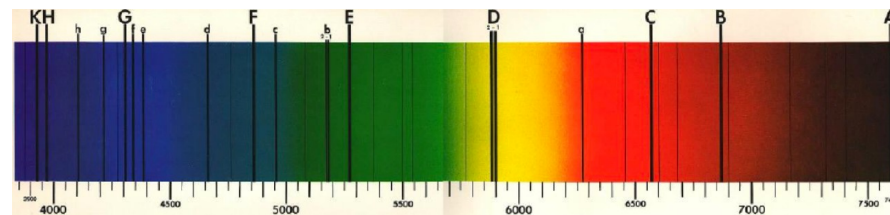
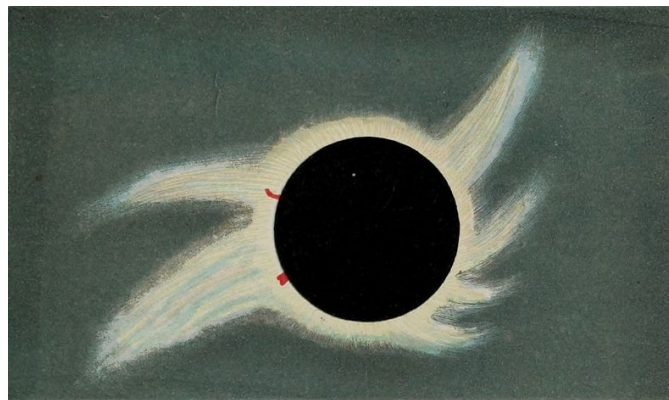
sluneční spektrum



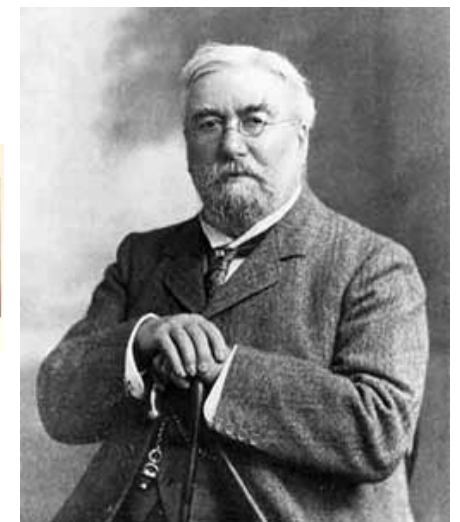
Pierre Jules César Janssen
(1824-1907)



18.srpna 1868



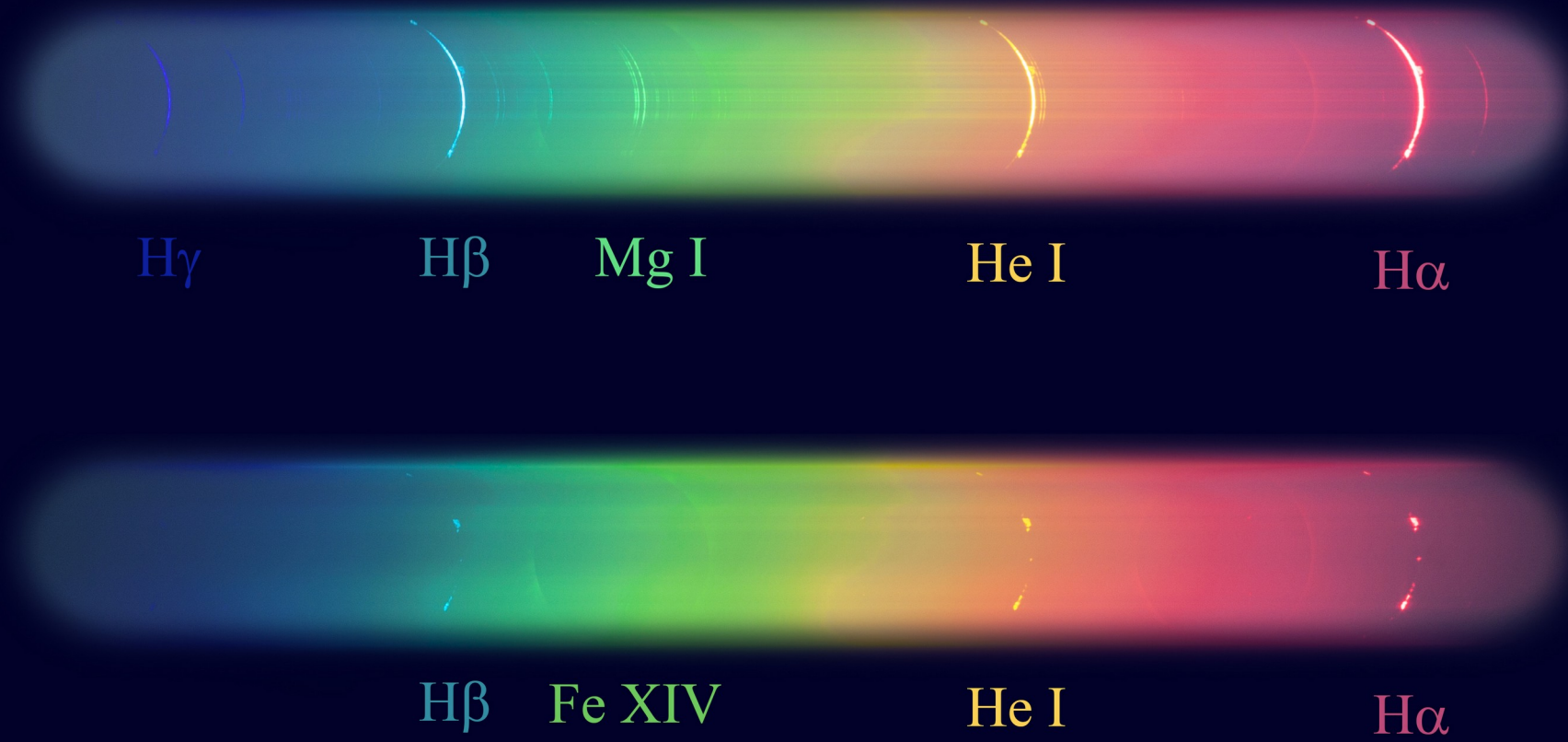
587.49nm



Joseph Norman Lockyer
(1836-1920)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

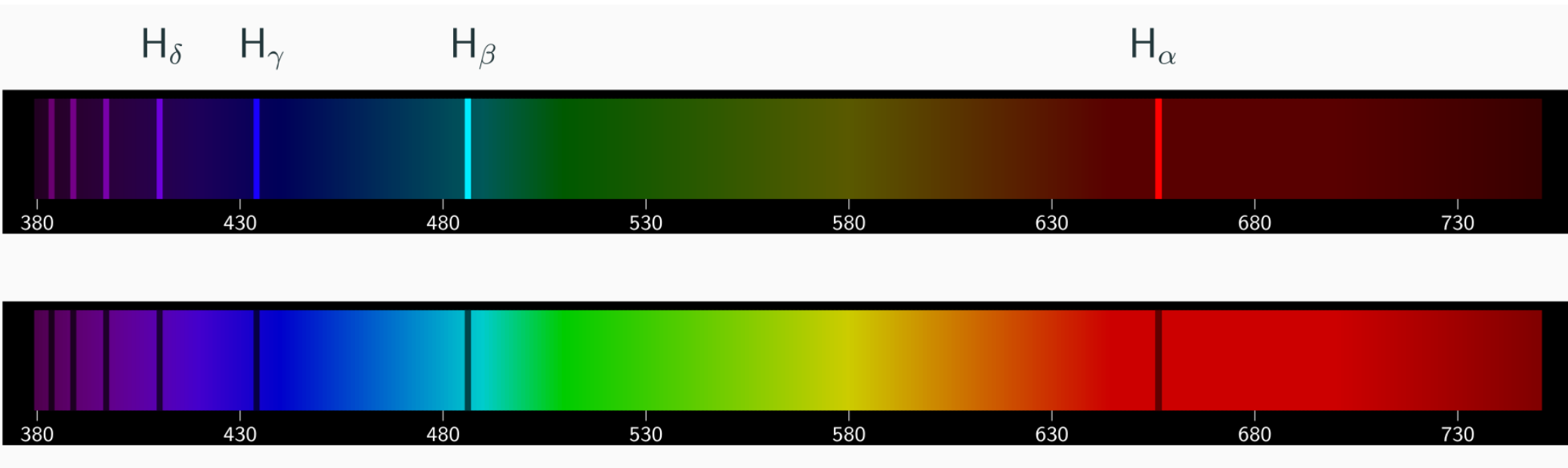
sluneční spektrum



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů

spektrum vodíku



vlnová délka (nm)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů

spektrum vodíku – empirický popis

viditelná oblast: 4 čáry

1885: Balmerova série $\frac{1}{\lambda} \sim \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right),$

H_α H_β H_γ H_δ
 \diagdown \diagdown \diagdown \diagdown
 $n = 3, 4, 5, 6$

1906: Lymanova série $\frac{1}{\lambda} \sim \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{n^2} \right),$ $n = 2, 3, 4, 5, \dots$ (UV oblast)

Ritz-Rydbergův kombinační princip: $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$ $R \approx 110000 \text{cm}^{-1}$

term: $\frac{1}{\lambda} = T(m) - T(n),$ $T(n) = \frac{R}{n^2}$


1906: Paschenova série: $\frac{1}{\lambda} = T(3) - T(n),$ $n = 4, 5, 6, \dots$ (IČ oblast)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

- vnitřní struktura atomů:
- kolik elektronů je v atomu?
 - jaké je rozložení náboje?
 - jaké je rozložení hmoty?

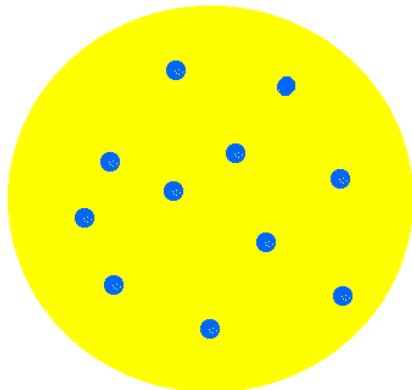


-  kladný a záporný (elektrony) náboj
radioaktivita, rozpady

2 základní modely (klasické)

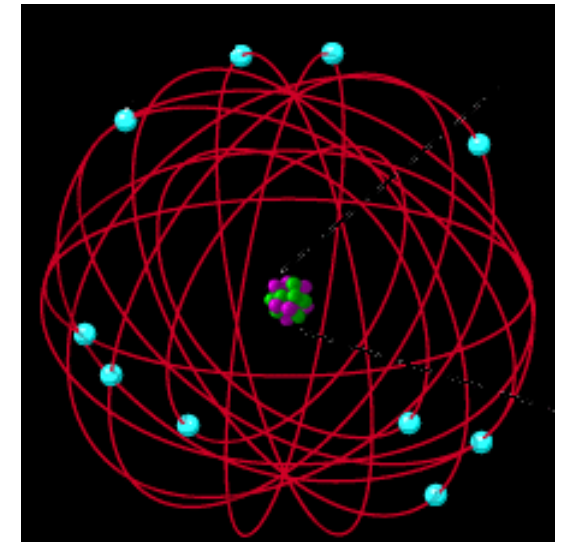
(J.J.) Thomsonův "Plum Puding" model

- homogenně rozložená kladná hmota
- v ní záporné elektrony
- možná valence
- oscilátory - výklad čarových spekter



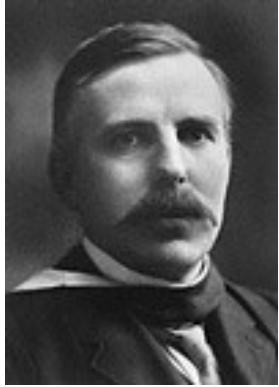
planetární Rutherfordův model

- kladné malé jádro, kolem záp. elektrony
- kvantitativně vysvětloval Rutherfordovy pokusy



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

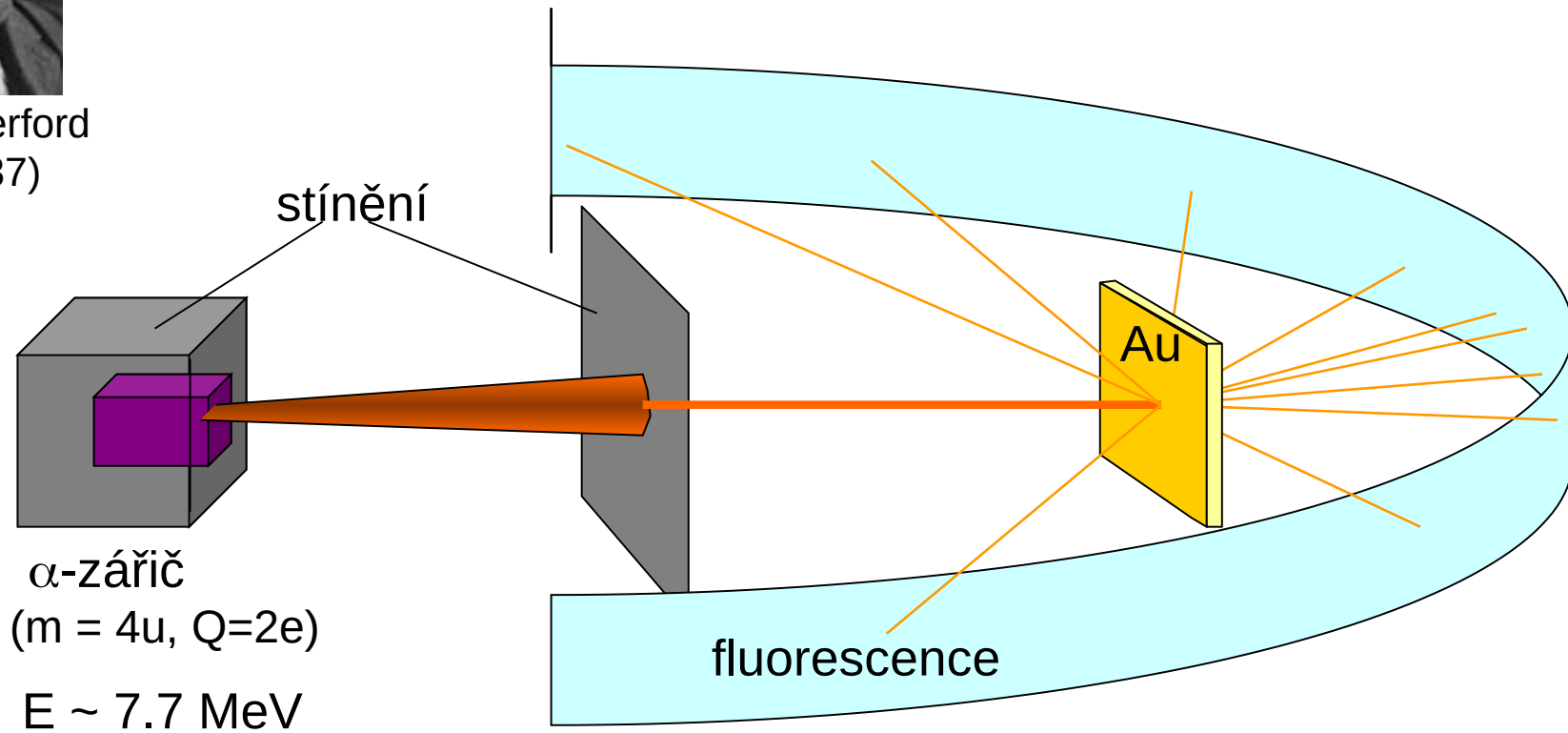


Nobelova cena za chemii 1908

Ernest Rutherford
(1871-1937)

Rutherfordův pokus

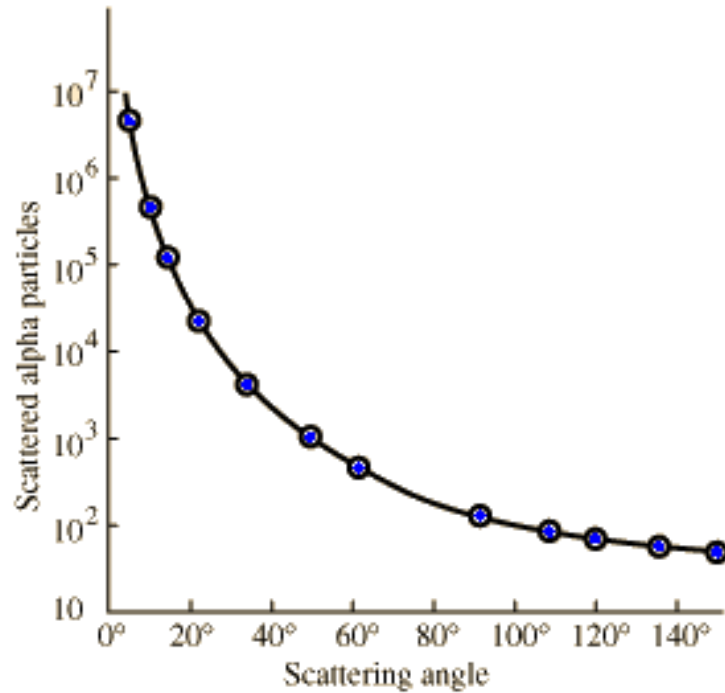
(Geiger, Marsden, 1910-1911)



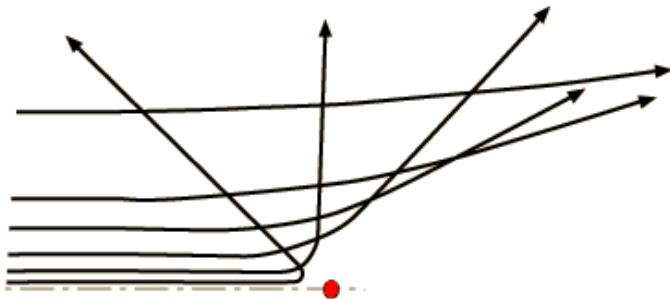
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

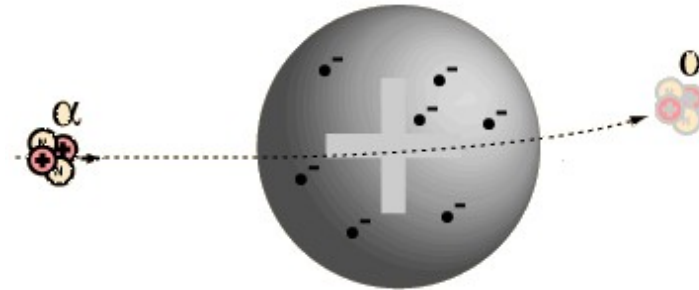
Rutherfordův pokus



Rutherfordův model



~~Thomsonův model~~



$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze'^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$e'^2 = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Rutherfordův planetární model

atom = jádro + elektrony

jádro

elektrony

$$M = Au$$

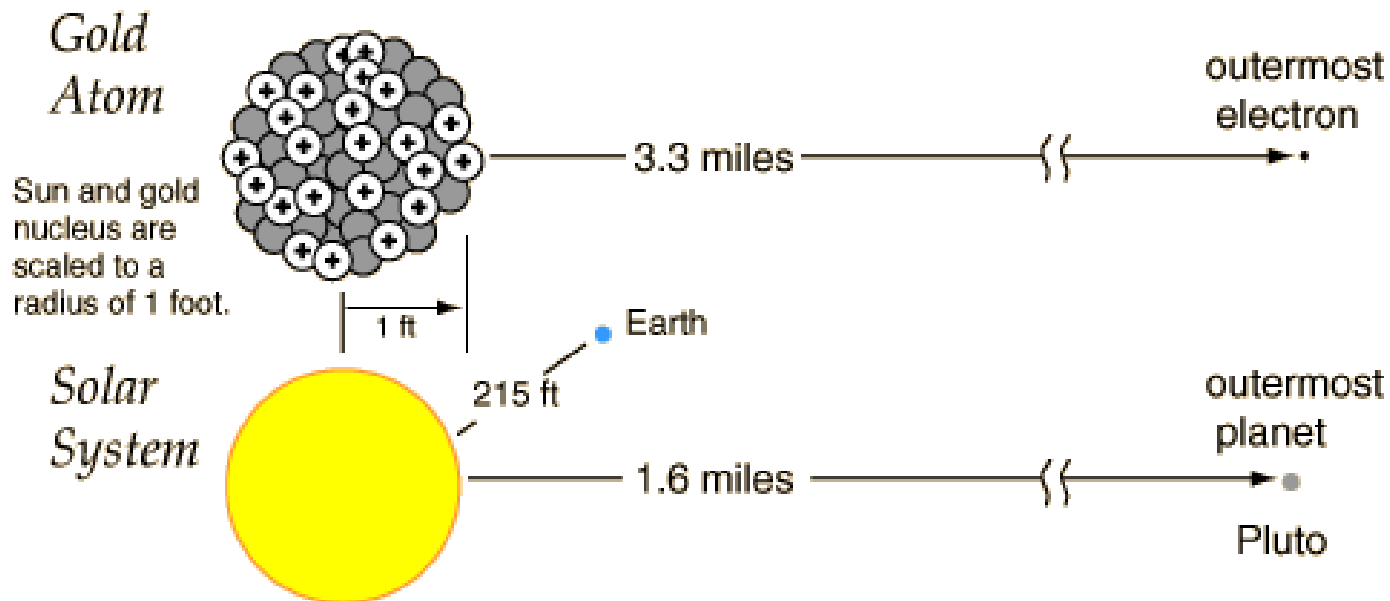
$$m_e$$

$$Q = Z|e| > 0$$

$$e < 0$$

$$R(A) = 1.2 \times 10^{-15} A^{1/3} \text{ m}$$

$$N = Z \leftarrow Ze + Q = 0$$



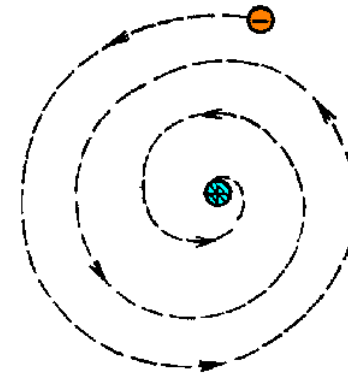
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Rutherfordův planetární model

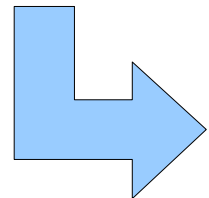
nedostatky modelu:

- elektrodynamicky nestabilní



————▶ spojité záření vs. experiment (čarová spektra)

- elektrostaticky nestabilní (dva atomy spojené – nestabilní konfigurace)
- neudává pravidla pro velikost atomů
- neudává pravidla pro čarová spektra



nezbytný rozchod z klasickou fyzikou (Bohr)

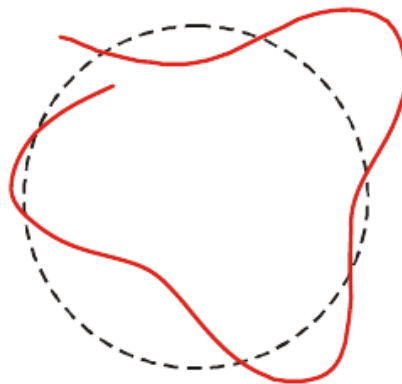
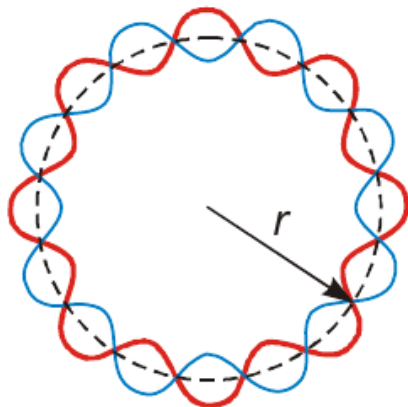
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

- elektrony krouží kolem jader po kruhových drahách
- přípustné jsou jen vybrané stacionární orbity – na nich elektron obíhá a nezáří
- stacionární orbity jsou dány kvantováním momentu hybnosti

$$L_n = n\hbar$$

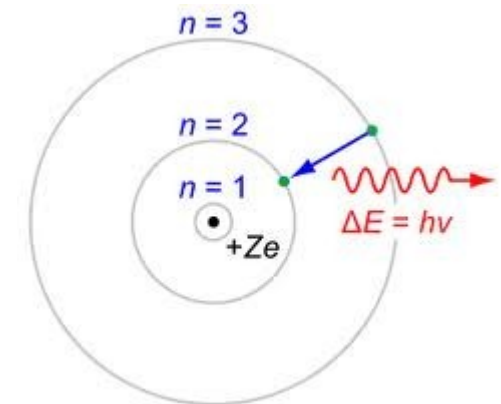
- elektrony mohou přeskakovat mezi jednotlivými orbity – přeskoky jsou spojeny s vyzářením nebo s pohlcením fotonu



Niels Bohr
(1885-1962)



Aage Niels Bohr
(1922-2009)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Bohrův model – atom vodíku

moment hybnosti $L_n = n\hbar$ $L_n = mv_n r_n$

$$m \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{Ze'^2}{r_n^2} \quad \text{odstředivá vs. Coulombická přitažlivá síla (H: Z=1)}$$

$$L_n^2 = e'^2 m r_n$$

$$n^2 \hbar^2 = e'^2 m r_n \rightarrow r_n = n^2 a_0 \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e'^2} \approx 0.53 \text{Å} \quad \text{Bohrův poloměr}$$

Energie $E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e'^2}{r_n} = -\frac{e'^2}{2r_n} = -\frac{e'^4 m_e}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad \left(v_n = \frac{p_n}{m_e} = \frac{n\hbar}{m_e r_n} \right)$

Rydbergova konstanta

$$Ry \approx 13.6 \text{ eV}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Bohrův model – atom vodíku

rychlost $v_n = \frac{p_n}{m_e} = \frac{n\hbar}{m_e r_n} = \frac{e'^2}{\hbar} \frac{1}{n} = \frac{e'^2}{\hbar c} \frac{c}{n} \quad \alpha \approx \frac{1}{137}$ (konstanta jemné struktury)

vodík: $v_0 \ll c$

spektrum (přeskoky) $E_n - E_m = \pm \hbar\omega \quad \omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{\hbar\omega}{2\pi\hbar c}$$

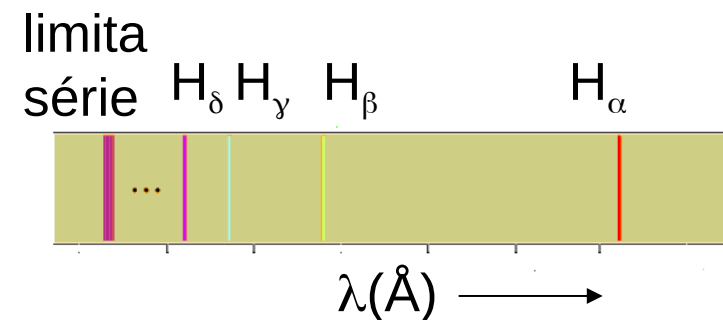
$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{1}{2\pi\hbar c} (E_n - E_m)$$

termy: $\frac{1}{\lambda} = T(m) - T(n), \quad T(n) = \frac{R}{n^2}$

$$T(n) = \frac{E_n}{2\pi\hbar c} = -\frac{Ry}{2\pi\hbar c} \frac{1}{n^2}$$

série čar

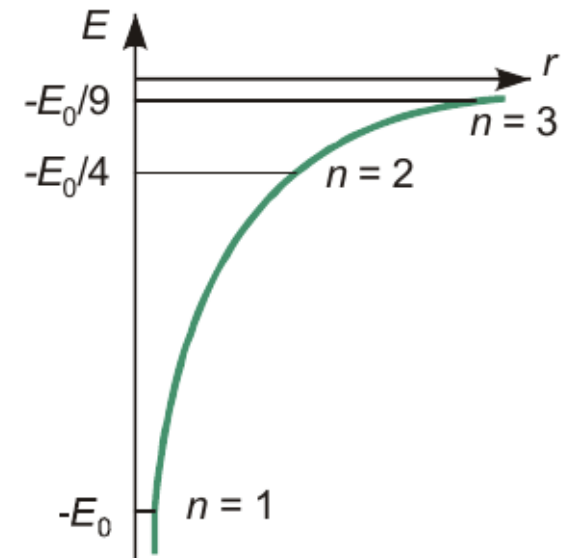
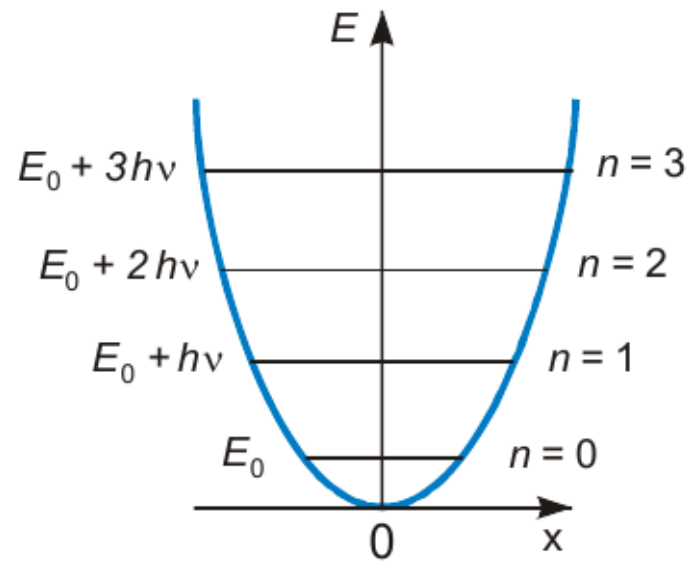
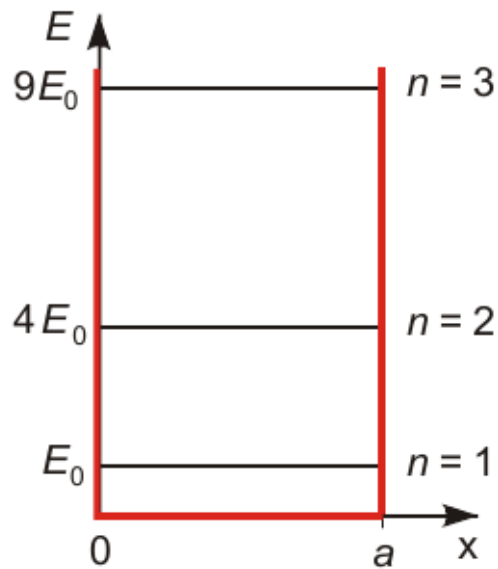
od: $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right)$ do: $\frac{1}{\lambda} = R \frac{1}{n^2}$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

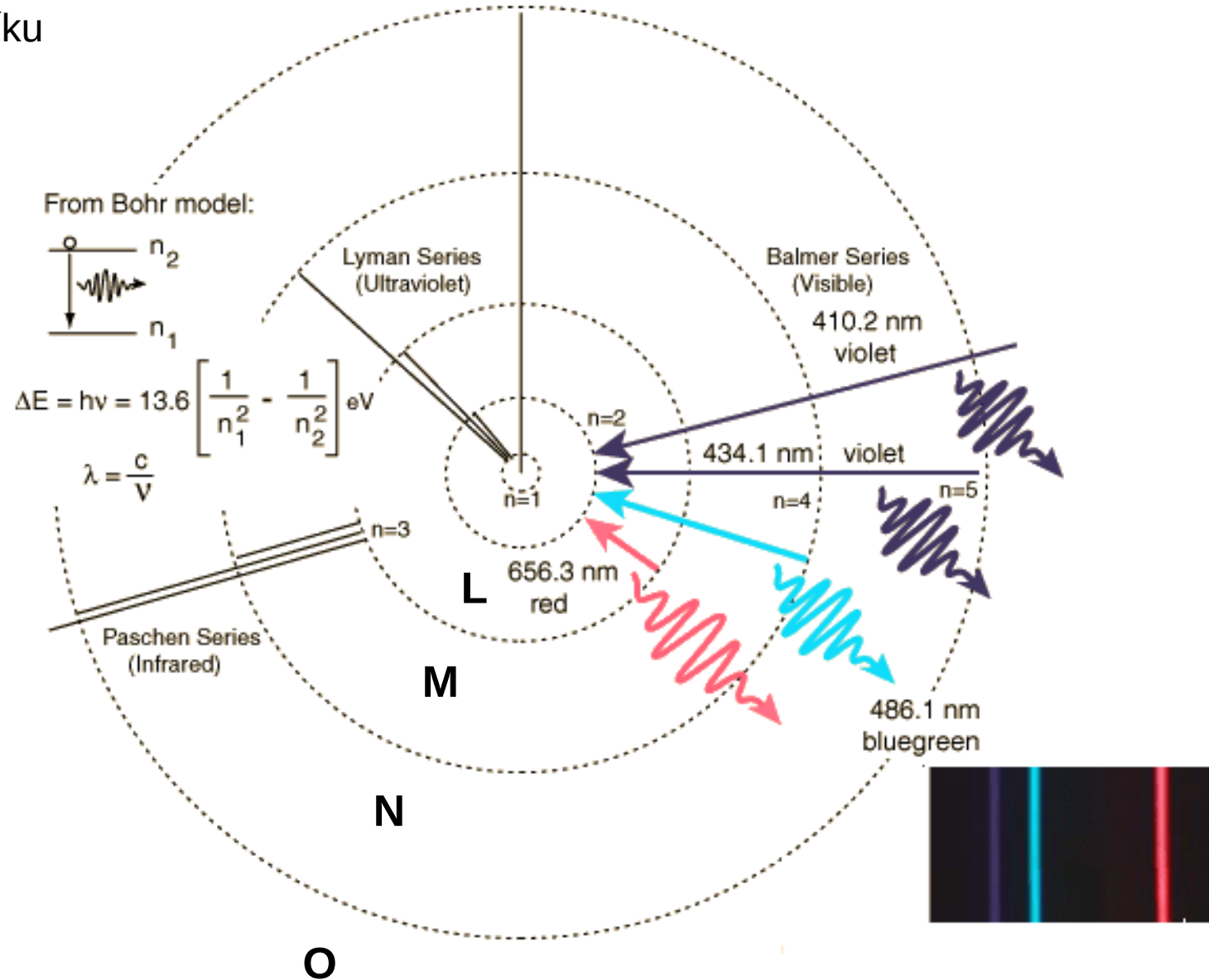
Bohrův model – atom vodíku



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Bohrův model – atom vodíku



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Bohrův model – izotopy vodíku



Harold Clayton Urey
(1893 - 1981)

1934: Nobelova
cena za chemii

$$m^* = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M_j}} \quad \text{efektivní hmotnost elektronu}$$

$$Ry = \frac{e'^4 m_e}{2\hbar^2} \rightarrow Ry(H) = \frac{e'^4 m^*}{2\hbar^2} \quad (H : \sim Ry/1.0005)$$

(posun energie vlivem pohybu elektronu v poli
jádra o hmotnosti M_j)

Table 1. Calculated wavelengths (*in vacuo*) of the Balmer lines of hydrogen, deuterium, and tritium.

	λ (H)	λ (D)	λ (T)	$\Delta\lambda$ (<i>calc.</i>) (H—D)	$\Delta\lambda$ (<i>obs.</i>) (H—D)
α	6564.686	6562.899	6562.304	1.787	1.79
β	4862.730	4861.407	4860.966	1.323	1.33
γ	4341.723	4340.541	4340.148	1.182	1.19
δ	4102.929	4101.812	4101.440	1.117	1.12

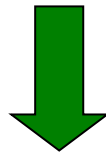
The values have been calculated by using $M_H = 1.007775$, $M_D = 2.01363$, $M_T = 3.0151$ and $m_e = 5.491 \times 10^{-4}$ and taking R_H equal to $109677.759 \text{ cm}^{-1}$.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Bohrův model

- kvaziklasické přiblížení
- přenesl \hbar na hmotné soustavy (předtím pro popis fotonů)
- inspirace pro Heisenberga a kvantový popis atomů (kvantový popis H: stejný výsledek jako Bohr)
- neudává pravděpodobnosti přechodů – proč nějaká spektrální čára silnější než jiná?
- elektron jako malá planeta s danou polohou a hybností \times relace neurčitosti
- nepodařilo se zobecnění na víceelektronové atomy (problém e^-e^- interakce)



nutný úplný kvantový popis

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

kvantový popis

Bohr

klasické orbity

stacionární orbity

kvantování L

přeskoky

$$\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$$

Schrödinger

$$H_{klas} = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad x_{klas} \rightarrow x \quad p_{klas} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$H(x, p) \rightarrow H\left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \quad H\Psi = E\Psi \quad E_n, \Psi_{nlm}$$

$$V(\vec{r}) = -\frac{e'^2}{|\vec{r}|} \quad \text{centrálně sym. problém - separace proměnných} \quad r|\theta, \phi$$

$$\Psi = \mathfrak{R}(r) \cdot Y(\theta, \phi)$$

$$w_{nm}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{nm}|^2 \delta(\hbar\omega \pm (E_n - E_m))$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – atom vodíku kvantově

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{e'^2}{r} \right) \Psi = E\Psi \quad \text{pohyb } e^- \text{ v centrálním poli nabitého jádra (Z=1)}$$

$$\Psi = \mathfrak{R}_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi) \quad L^2\Psi = \hbar^2 l(l+1)\Psi \quad \text{kvantování momentu hybnosti}$$

$$L_z\Psi = \hbar m\Psi \quad -l \leq m \leq l \dots (2l+1)$$

kvantování průmětu L

$$\left(\frac{p_r^2}{2m} - \frac{e'^2}{r} + \frac{L^2}{2mr^2} \right) \Psi = E\Psi \quad u_{nl}(r) = r\mathfrak{R}_{nl}(r)$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – atom vodíku kvantově

energie: shoda s Bohrovým modelem

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2} \quad n = n_r + 1$$

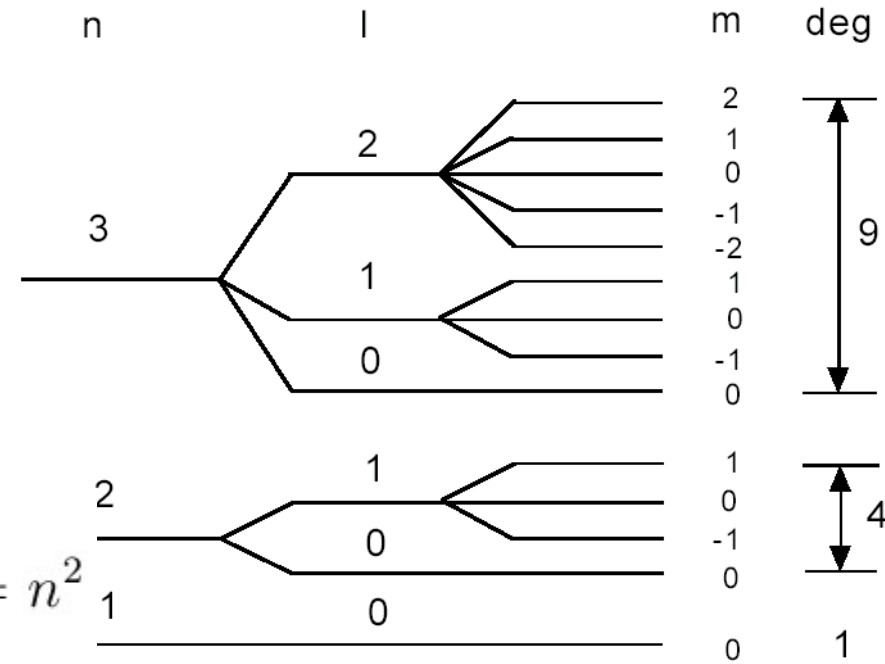
$$n_r = 0, 1, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, \dots, l$$

$$\sum_0^{n-1} (2l + 1) = n^2$$

“náhodná” degenerace



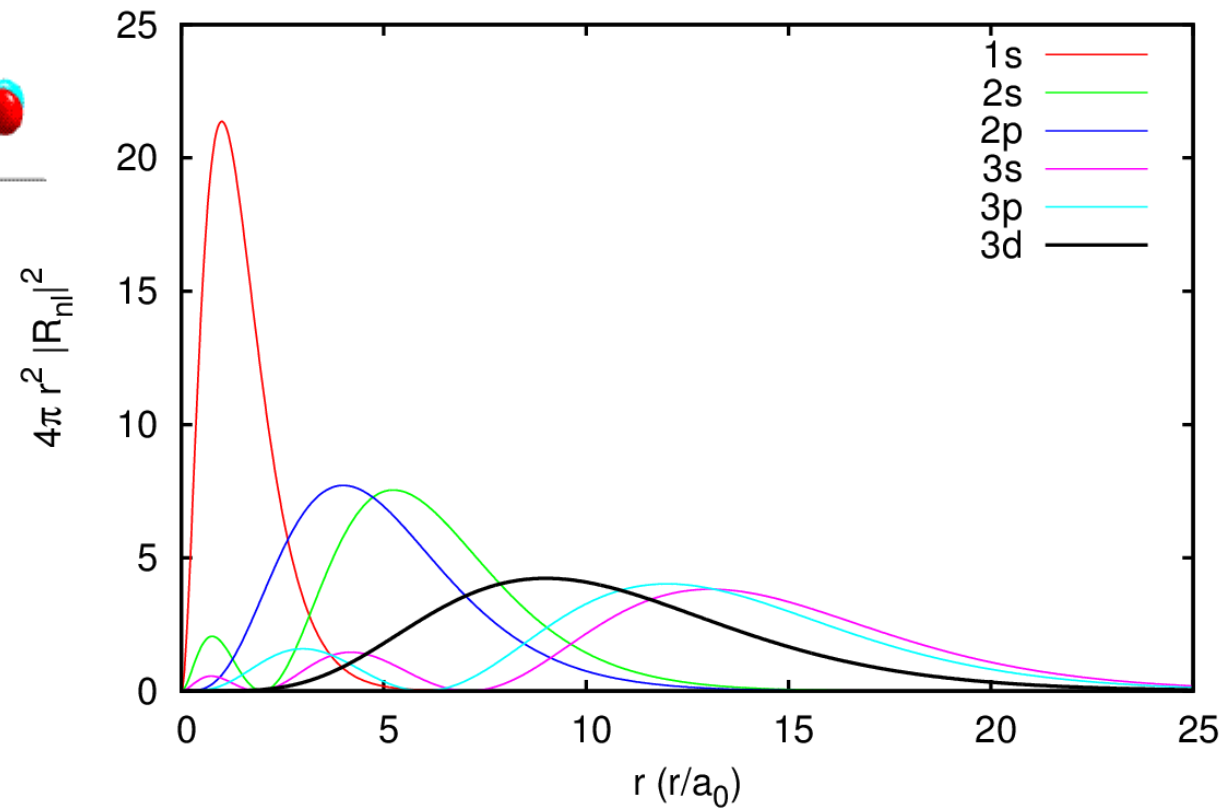
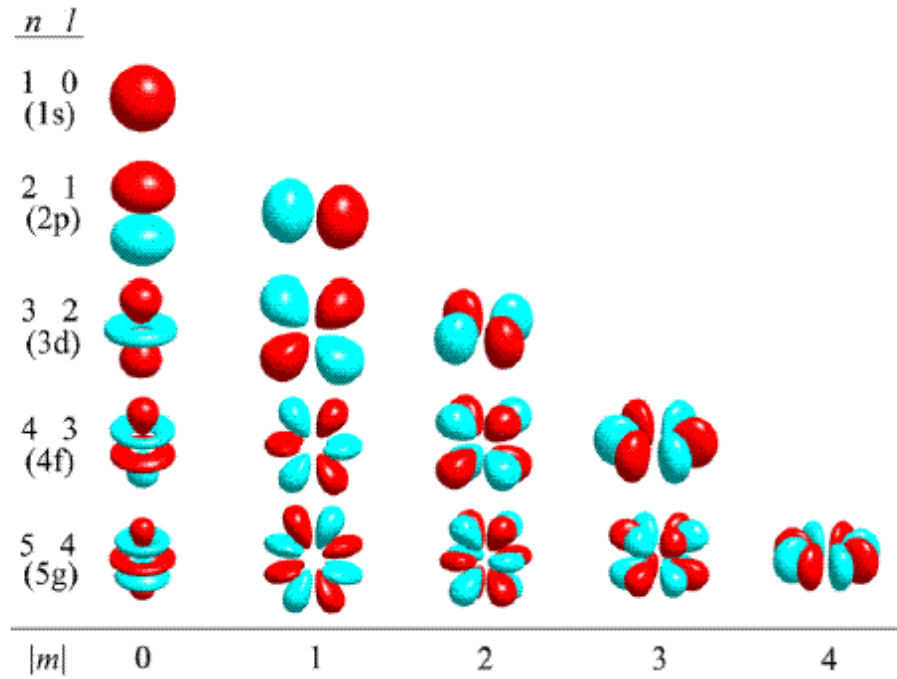
orbitaly: $\mathfrak{R}_{nl}(r)$ $|u_{nl}(r)|^2$... radiální hustota pravděpodobnosti (nalezení částice ve vzdálenosti r od počátku)

l = 0 1 2 3 4 5 ...
 s p d f g h ...

sharp principal difuse fundamental

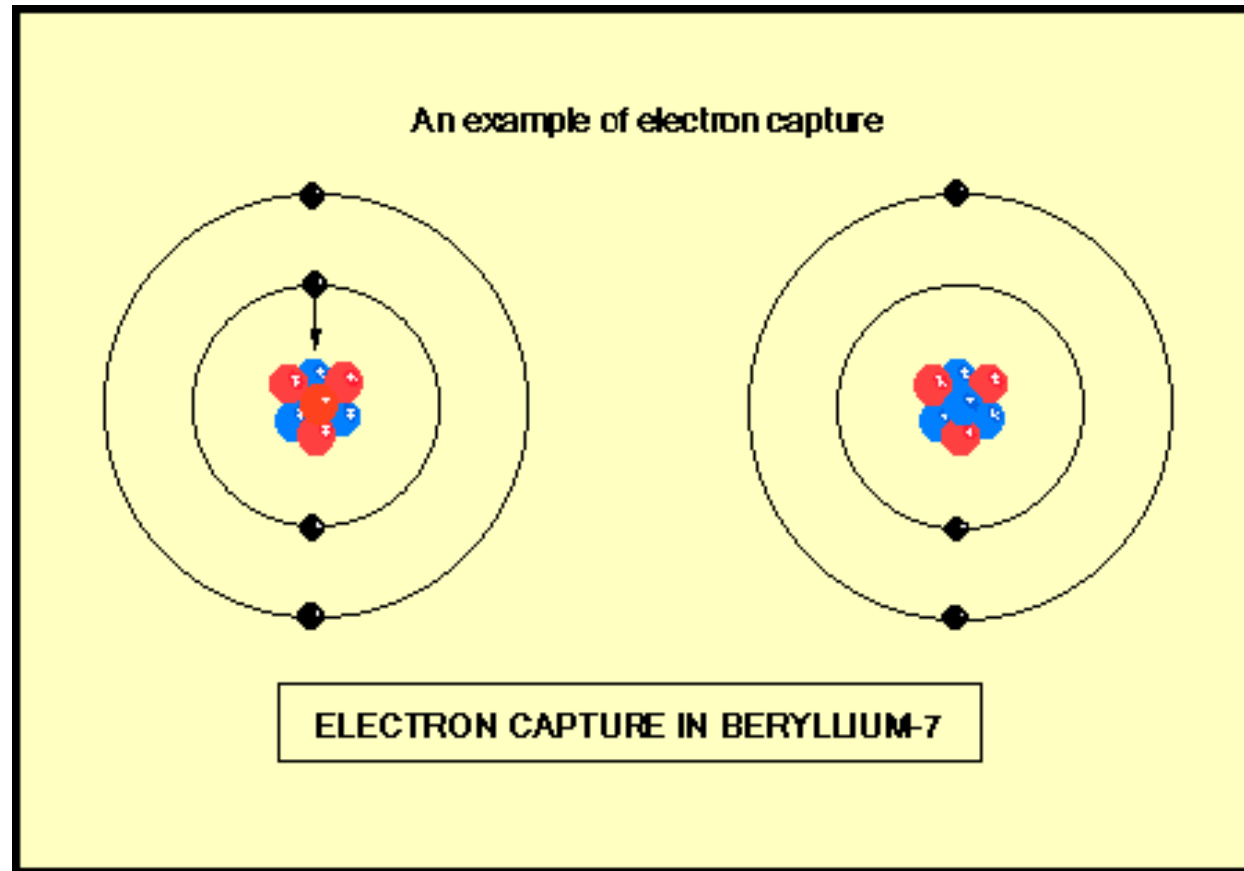
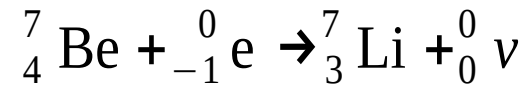
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – atom vodíku kvantově



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – zachycení elektronu (K-záchyt)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – optická spektra (přeskoky)

$$w_{if}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i | M_{if} | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega \pm (E_f - E_i))$$

stav i $n l m$

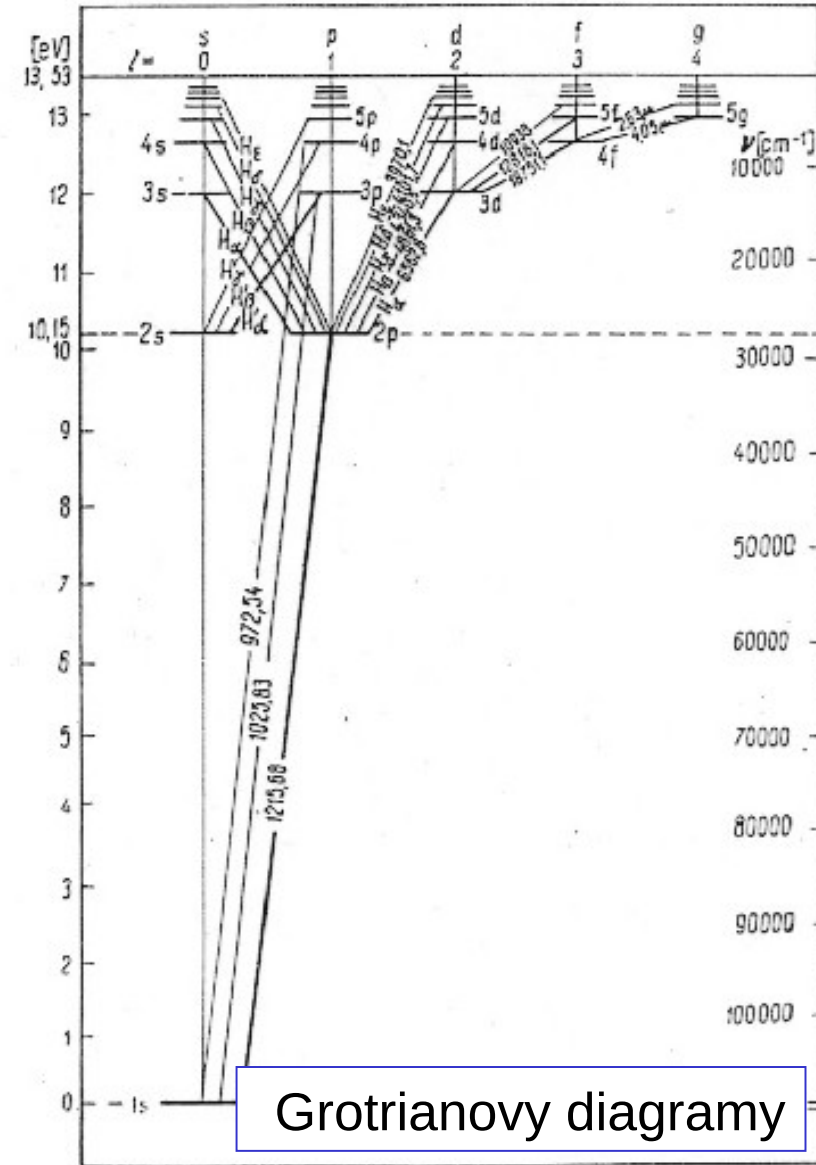
stav j $n' l' m'$

výběrová pravidla:

$n \rightarrow n'$ libovolně

$l \rightarrow l'$ $\Delta l = \pm 1$

$m \rightarrow m'$ $\Delta m = 0, \pm 1$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – optická spektra (přeskoky)

výběrová pravidla:

$$n'l'm' \rightarrow nlm$$

$$\bar{u} = \int u \Psi_{nlm} \Psi_{n'l'm'}^* dV \neq 0 \quad \text{povolené přechody}$$

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

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

$$z = r \cos \theta$$

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

$$\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$\Phi_{m'}^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im'\phi}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – optická spektra (přeskoky)

výběrová pravidla: $x = r \sin \theta \cos \varphi$

$$\bar{x} = \int_0^\infty dr r^3 R_{nl} R_{n'l'}^*(r) \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta \Theta_{lm} \Theta_{l'm'}^* \int_0^{2\pi} d\varphi \cos \varphi \Phi_m \Phi_{m'}^*$$

$$\begin{aligned} \Phi_m &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \\ \Phi_{m'}^* &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im'\phi} \end{aligned} \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\phi} e^{-im'\phi} \cos \phi d\phi = \begin{cases} \frac{1}{2} & \Delta m = \pm 1 \\ 0 & \Delta m \neq \pm 1 \end{cases}$$

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

$$\bar{y} = \int_0^\infty dr r^3 R_{nl} R_{n'l'}^*(r) \int_0^\pi d\theta \sin^2 \theta \Theta_{lm} \Theta_{l'm'}^* \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \varphi \Phi_m \Phi_{m'}^*$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\phi} e^{-im'\phi} \sin \phi d\phi = \begin{cases} \frac{1}{2} & \Delta m = \pm 1 \\ 0 & \Delta m \neq \pm 1 \end{cases}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – optická spektra (přeskoky)

výběrová pravidla: $z = r \cos \theta$

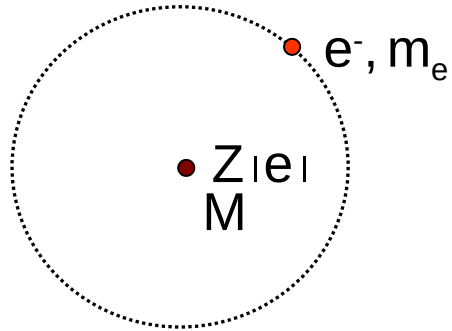
$$\bar{z} = \int_0^\infty dr r^3 R_{nl} R_{n'l'}^*(r) \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta \Theta_{lm} \Theta_{l'm'}^* \int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m \Phi_{m'}^*$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m \Phi_{m'}^* = \begin{cases} 1 & \Delta m = 0 \\ 0 & \Delta m \neq 0 \end{cases}$$

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

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – vodíkupodobné ionty (jednoelektronové)



$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{r} - E \right) \Psi = 0 \quad m = \frac{m_e M}{m_e + M}$$



$$E_n = \frac{Ry^*}{n^2} \quad Ry^* = \frac{M}{m_e + M} Ry Z^2$$

$$r_n = n^2 a^* \quad a^* = \frac{m_e + M}{M} a_0 \frac{1}{Z}$$

$$\text{H: } E_1 = Ry = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \ll m_e c^2$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{M}{m_e + M} R Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Ry* relativita

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

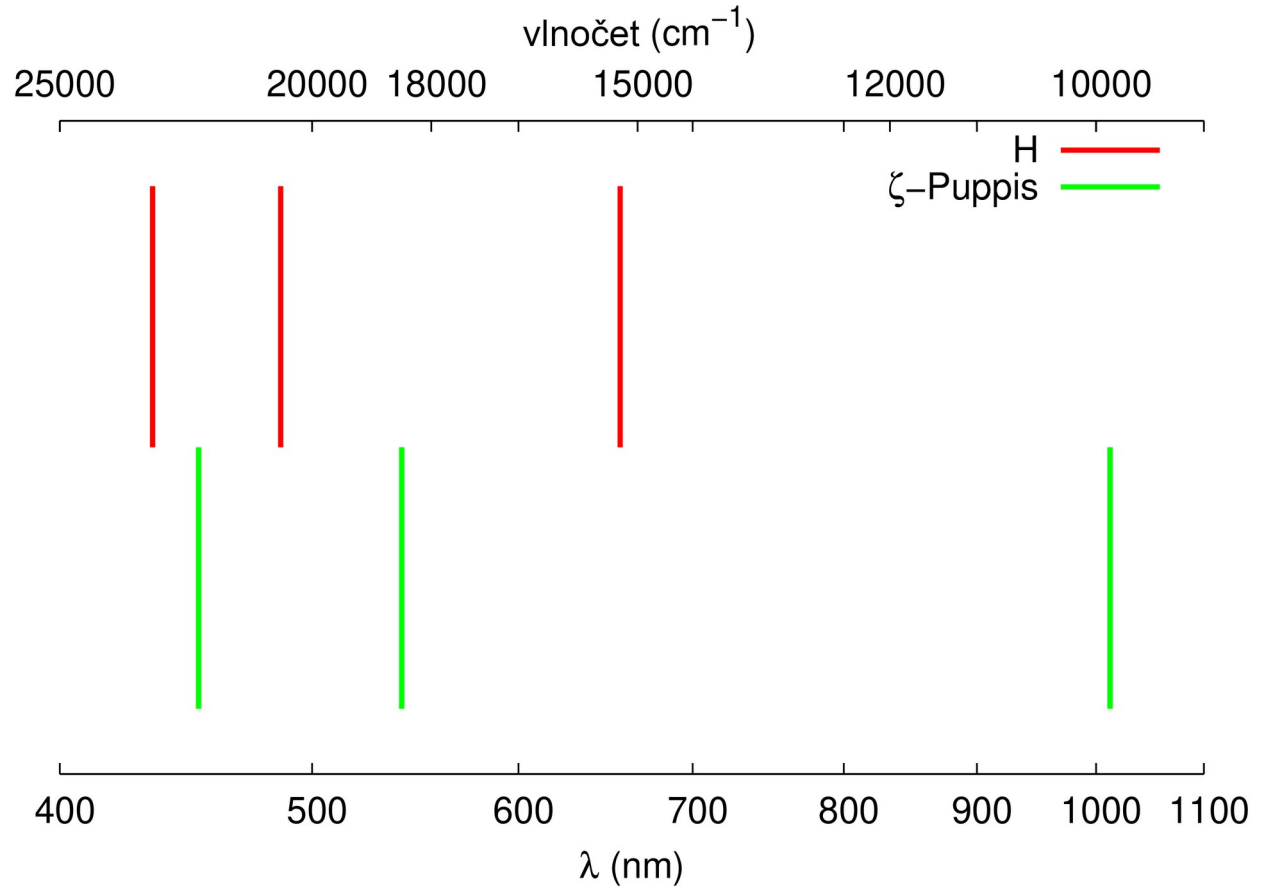
Elektronová struktura atomů – vodíkpodobné ionty (jednoelektronové)



Edward Charles Pickering
(1846-1919)

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

$$m = \sqrt{\frac{4\lambda R}{\lambda R - 4}} \quad m = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$$



N.Bohr: substituce $l = 2m$

1896

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \rightarrow \frac{1}{\lambda} = 4R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{l^2} \right)$$

spektrum nenáleží H, ale He⁺ (n=4 – Bracketova série)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – víceelektronové atomy

jeden elektron ...možné hladiny energie

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad i \dots n, l, m$$

více elektronů ...obsazování jednotlivých hladin

další kvantové číslo - spin

degenerace: $n^2 \rightarrow 2n^2$

$$n, l, m \longrightarrow n, l, m, \sigma \quad \sigma = \pm 1$$

$$\sum_0^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$$

Pauliho princip:

žádný jednočásticový stav nemůže být obsazen více než jedním elektronem.

v jednom atomu nemohou mít dva elektrony všechna 4 kvantová čísla stejná.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – víceelektronové atomy

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze'^2}{r}}_{\text{jedno } e^- \text{ H}} \rightarrow H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{e^-e^- \text{ interakce}}$$

$$H\Psi = E\Psi$$

zjednodušení: 1-elektronová aproximace – e^- se pohybuje pod vlivem ostatních e^- ,
ve *středním poli*, které je důsledkem působení ostatních elektronů

$$H^{1e} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + U^{el} \qquad U^{el}(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \varrho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$H^{1e}\Psi_i = E_i\Psi_i \qquad \text{nábojová hustota: } \varrho(\vec{r}) = -e \underbrace{\sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2}_{\text{hustota } e^- \text{ jako částic v } r}$$

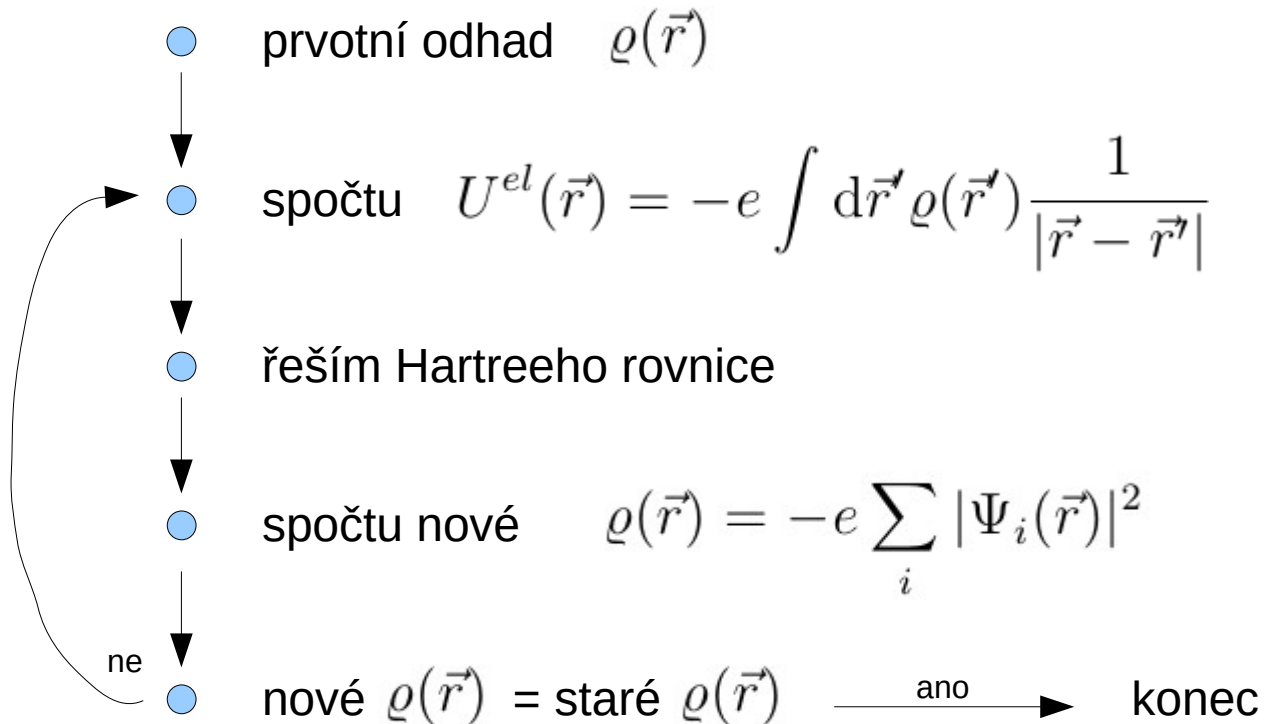
Hartreeho rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\Psi_i(\vec{r}) - \frac{Ze'^2}{|\vec{r} - \vec{R}|}\Psi_i(\vec{r}) + \left[\sum_j \int d\vec{r}' |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r})$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – víceelektronové atomy

řešení Hartreeho problému (self-konzistentní řešení)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – víceelektronové atomy

Hartreeho přiblížení – nesplňuje podmínku antisymetrie (Pauliho princip)

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \Psi(\vec{r}_1\sigma_1)\Psi(\vec{r}_2\sigma_2) \dots \Psi(\vec{r}_N\sigma_N)$$

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = -\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_j\sigma_j, \dots, \vec{r}_i\sigma_i, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)$$

zobecnění – **Hartree-Fockova aproximace** (splňuje antisymetrii vlnové funkce)

$$\Psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix}$$

H-F rovnice: Hartree + **výměnný člen**

$$\Delta\Psi_i(\vec{r}) + V^{ef}\Psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{e'^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')d^3r' \Psi_j(\vec{r})\delta_{\sigma_i\sigma_j} = E_i\Psi_i(\vec{r})$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – víceelektronové atomy

zaplňování jednotlivých kvantových stavů:

.. 26 základní stav \longleftrightarrow nejnižší energie při splnění Pauliho principu

32

$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$
 s, p, d, f, g, h, ...

18

18

8

8

2

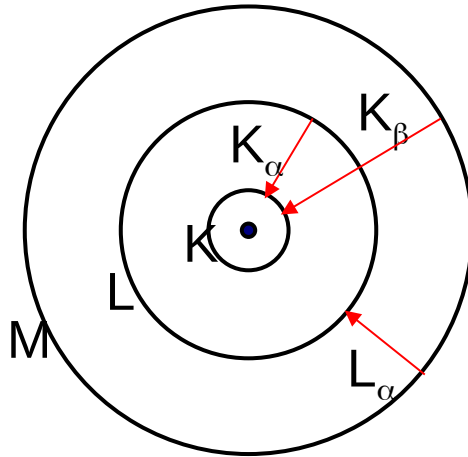
H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub									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

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – rentgenová spektra



Henry Moseley
(1887-1915)

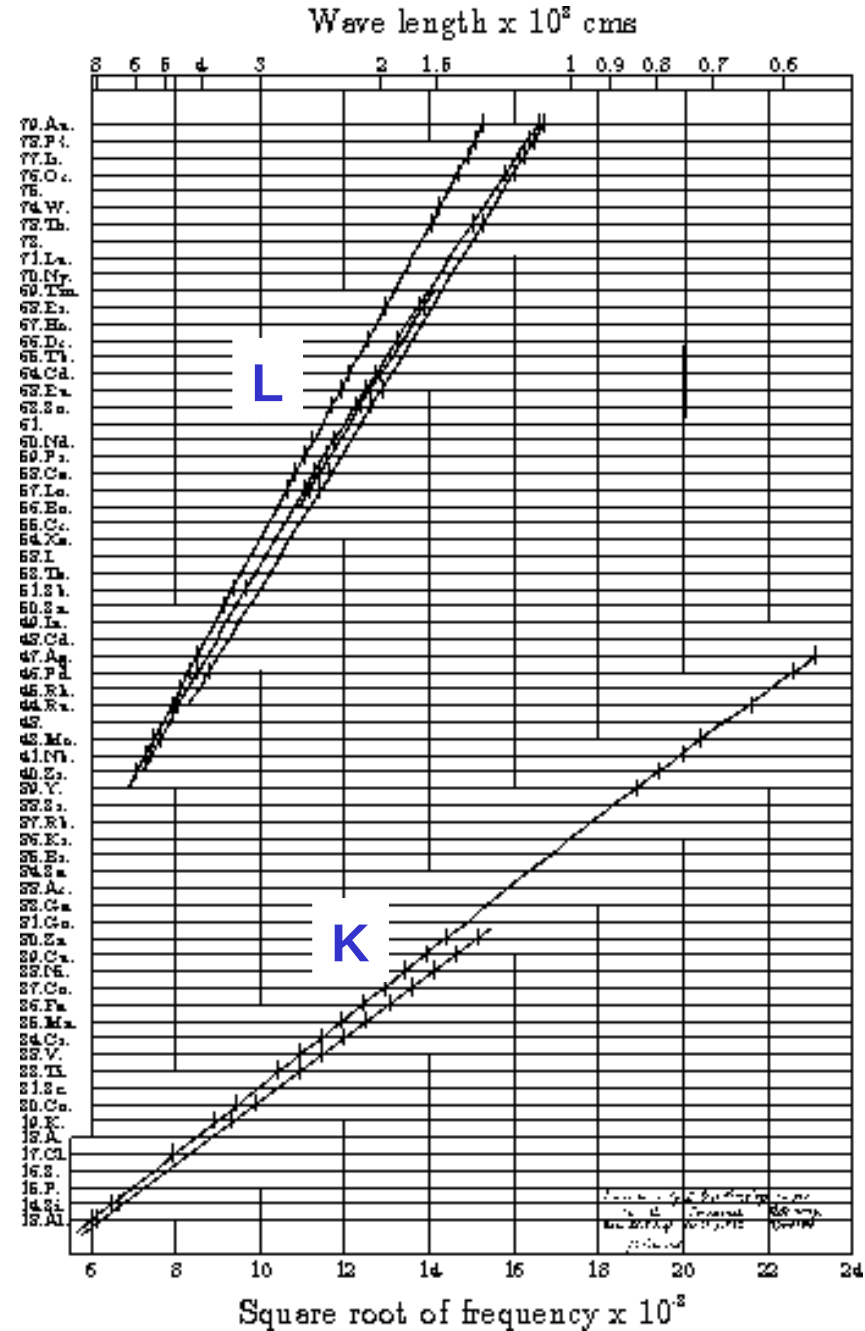


úměra atomovému číslu Z
(uspořádání v periodické tabulce)

$$\sqrt{\nu} \approx (Z - K)$$

$K=1$ K-linie
 $K=7.5$ L-linie

předpověď prvků (Tc ($Z=43$), Pm (61), Re (75))

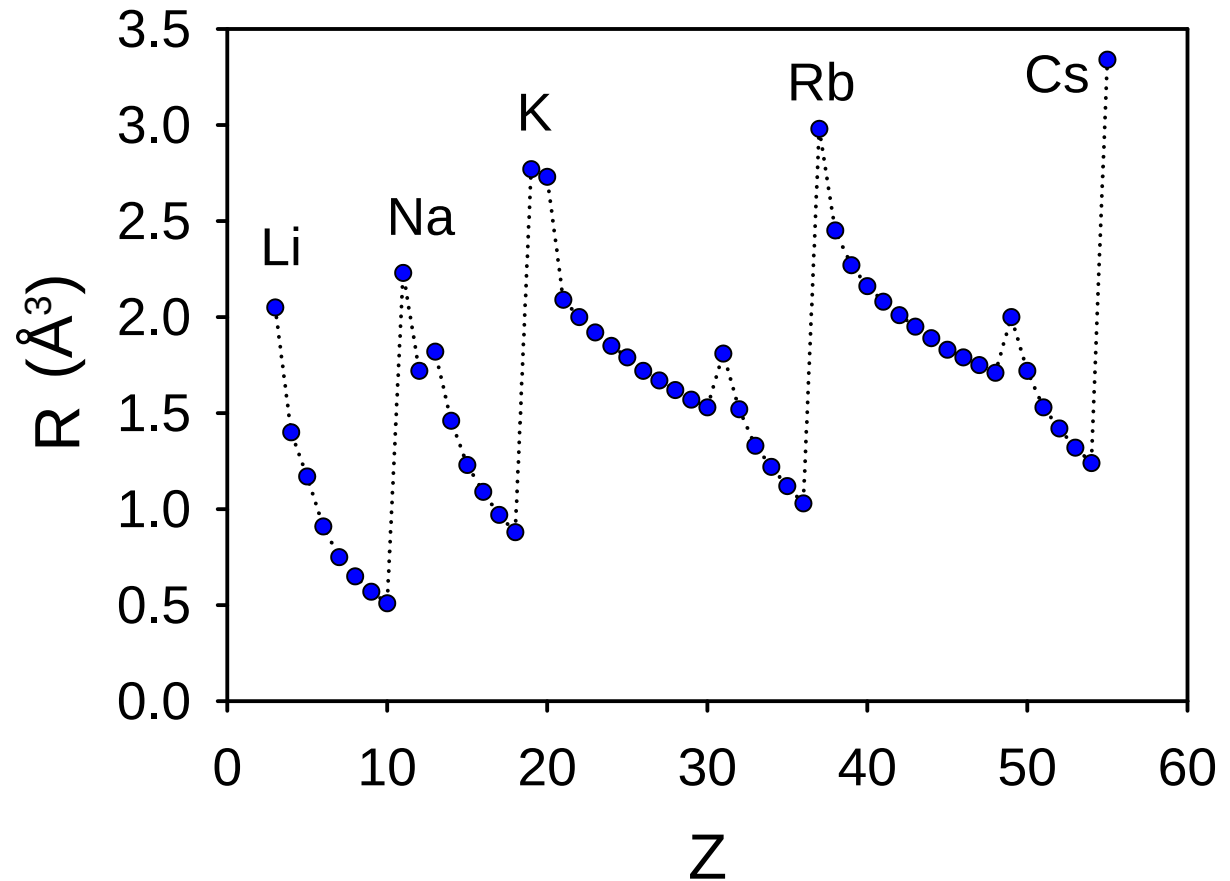


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

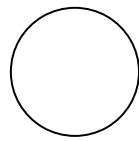
Elektronová struktura atomů – atomový poloměr

(kvantově mechanický výpočet)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	88-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fi	Uu	Uu	Uus	Uu
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			



iontové poloměry:



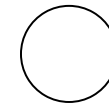
Na



Na⁺



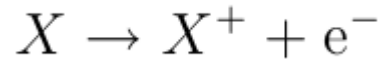
Cl



Cl⁻

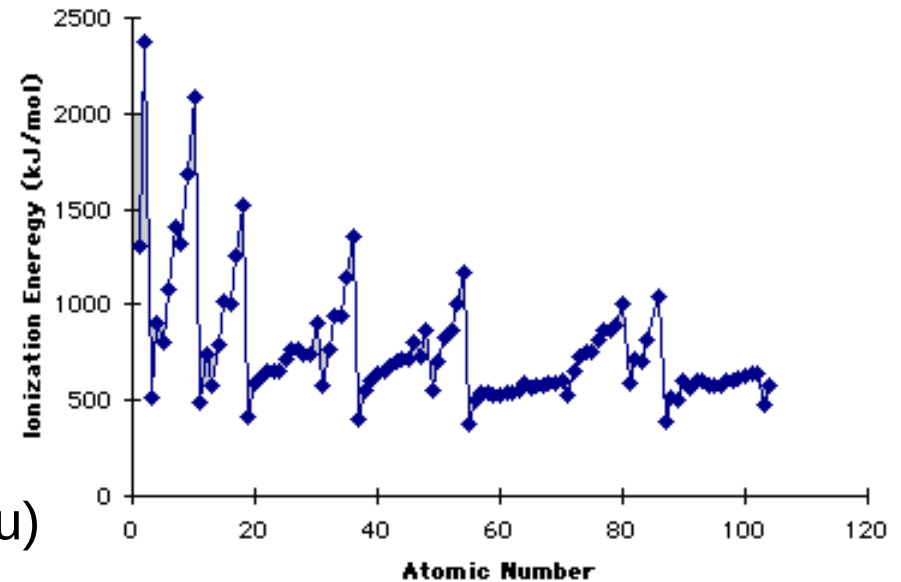
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – ionizační potenciál (energie):

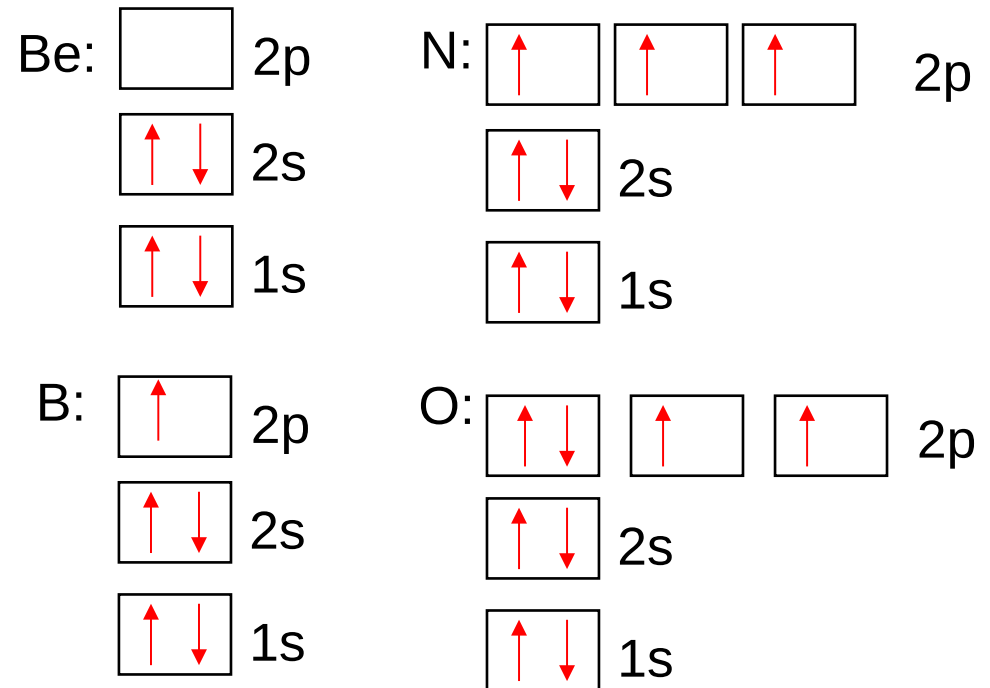
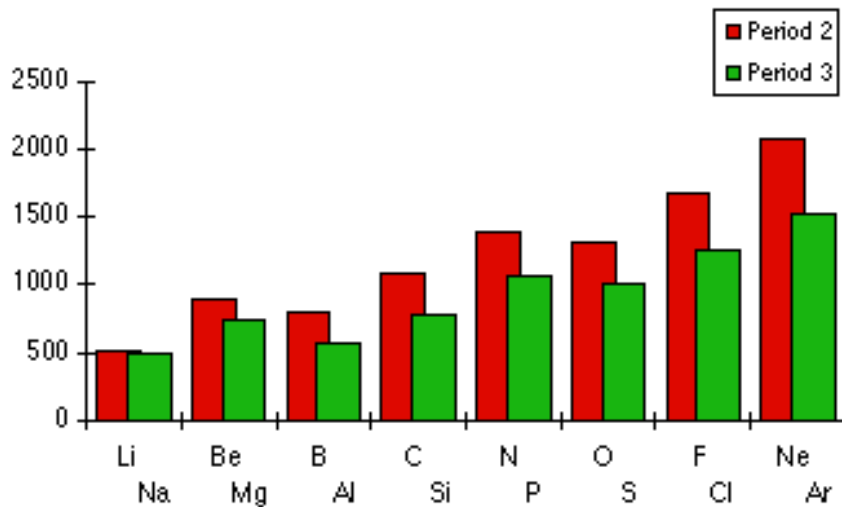


vliv:

- náboj jádra
- vzdálenost elektronu od jádra
- ostatní elektrony blíže k jádru
- 1 nebo 2 elektrony u sebe (v jednom orbitálu)

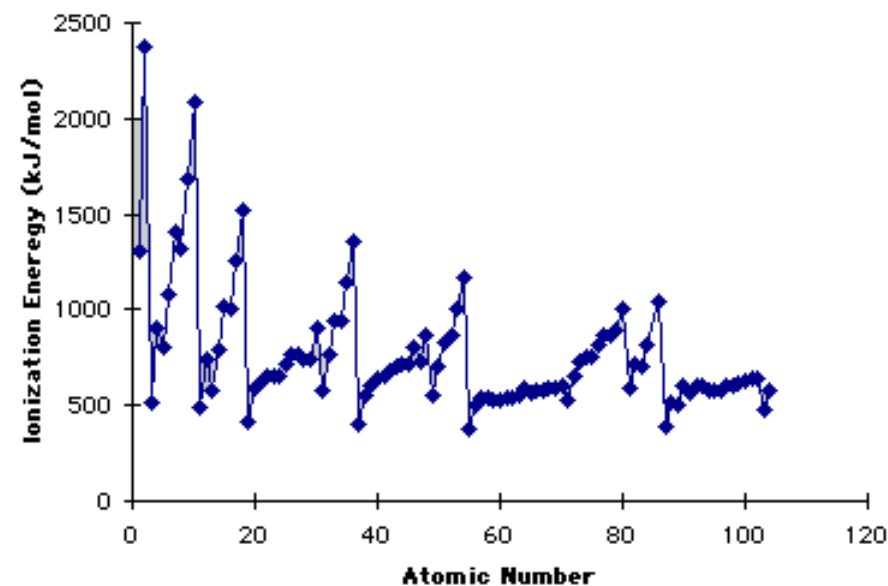
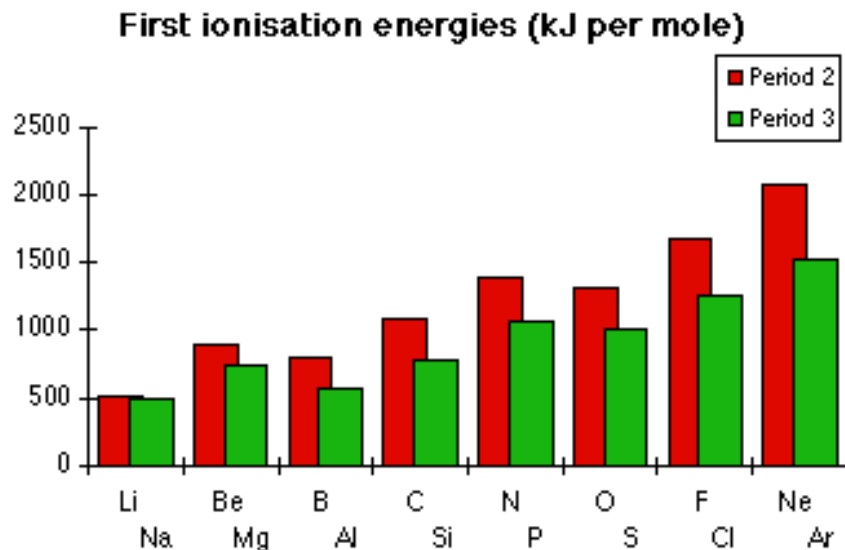


First ionisation energies (kJ per mole)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – ionizační potenciál (energie):



prvek	X^{+1}	X^{+2}	X^{+3}	X^{+4}	X^{+5}	X^{+6}	X^{+7}
Na	5.14	47.26					
Mg	7.65	15.03	80.12				
Al	5.98	18.82	29.86	120.23			
Si	8.15	16.35	33.46	45.13	166.87		
P	10.99	19.59	30.11	51.30	64.98	219.72	
S	10.36	23.42	34.98	47.31	72.03	87.99	280.95
Cl	13.02	23.79	39.90	53.48	67.99	97.01	114.01