

# Kvantová, atómová a subatómová fyzika

## Stavba atómov Chemická väzba

Literatúra: M. Medveď, M. Skoršepa, Š. Budzák: Teória chemickej väzby, Belianum, 2013

## Pauliho vylučovací princíp

Platí pre častice s polčíselným spinom: elektrón, protón, neutrón, ...  
(My sme mali častice s  $s = 1/2$ , ale existujú aj so spinom  $3/2, 5/2, \dots$ )  
Takéto častice nazývame **fermióny**.

Žiadne dva fermióny nemôžu byť v rovnakom kvantovom stave.

Čo to znamená:

- ak máme viacero fermiónov (napr. elektrónov) v nejakej potenciálovej jame (pravouhlá nekonečná, pravouhlá konečná, LHO, atóm vodíka, ...), potom sady kvantových čísel, ktoré popisujú ich stavu, musia byť od seba odlišné
- vlnové funkcie ľubovoľných dvoch elektrónov musia byť od seba odlišné

## Pravouhlá jama s mnohými elektrónmi

Elektróny majú dva stavy s rozdielnym priemetom spinu na os z:  $s_z = \pm 1/2$   
 ⇒ v jednom kvantovom stave, o akých sme hovorili, môžu byť najviac dva elektróny a musia sa líšiť hodnotou  $s_z$

V jednom rozmere

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$

V troch rozmeroch

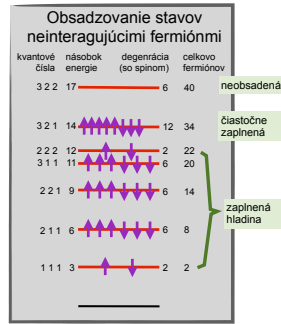
$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Všetky tri rozmery rovnaké

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Celková energia: súčet všetkých energií

Najmenšia excitácia:  
 preskok s najmenším možným rozdielom medzi energetickými hladinami



3

## Periodická sústava prvkov

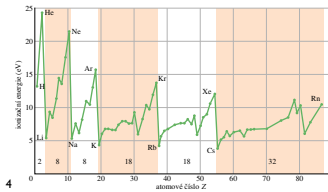
Energia elektrónu závisí aj od  $l$ , aj keď slabšie ako od  $n$ .  
 Stavy s rovnakým  $n$  a  $l$  majú zhruba rovnakú energiu.

Značenie stavov s rôznym momentom hybnosti

kvantové číslo $l$	0	1	2	3	4	5	...
moment hybnosti	0	$\sqrt{2} \hbar$	$\sqrt{6} \hbar$	$\sqrt{12} \hbar$	$\sqrt{20} \hbar$	$\sqrt{30} \hbar$	...
značenie	s	p	d	f	g	h	...
pôvod	scharff	prinzipal	diffus				

V zložitejších atómoch je stav elektrónu ovplyvnený aj interakciou s inými elektrónmi.  
 Musíme riešiť zložitejšiu Schrödingerovu rovnicu - numerické riešenie.

Kvantové stavy sú zaplňané postupne s ohľadom na Pauliho vylučovací princíp.



4

## Neón

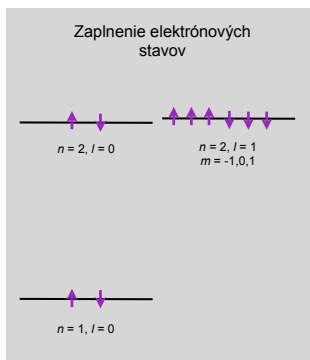
10 elektrónov

Všetky momenty hybnosti a všetky spiny sú vykompenzované

Elektrónová konfigurácia:  $1s^2 2s^2 2p^6$

Žiadne slabo viazané elektróny: neón chemicky nereaguje.

Toto platí pre všetky vzácne plyny (He, Ne, Ar, Kr, Rn)



5

## Sodík

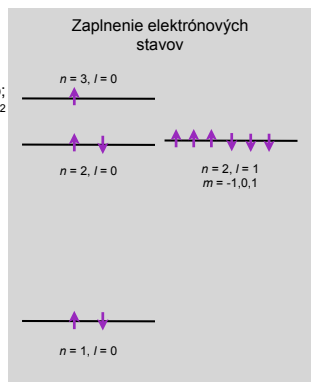
11 elektrónov

Posledný elektrón v stave  $3s$  je viazaný slabo; Bohrov polomer dráhy rastie s  $n^2$

Elektrónová konfigurácia:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Veľmi reaktívny prvok

Tento argument platí pre všetky alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)



6

## Chlór

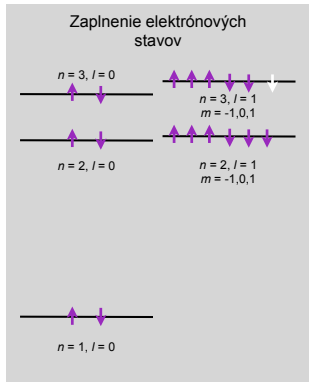
17 elektrónov

Na hladine  $n = 3, l = 1$  chýba jeden elektrón, aby bola úplne zaplnená,

Elektrónová konfigurácia:  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Reaguje s atómami, ktoré môžu poskytnúť jeden elektrón (napr. NaCl)

**Halogenidy:**  
(F, Cl, B, I, At)  
majú skoro zaplnenú hladinu  $l = 1$



7

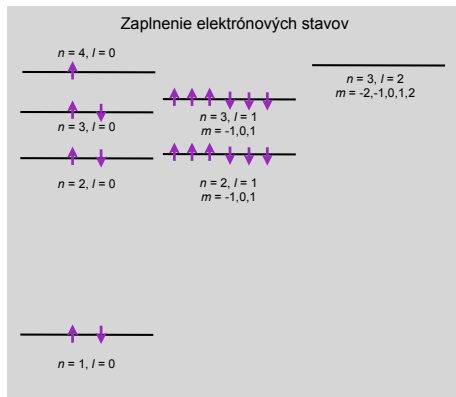
## Draslík

19 elektrónov  
(hneď pred ním je  $_{18}\text{Ar}$ )

Kvôli interakciám medzi elektrónmi je hladina 4s energeticky nižšie ako 3d

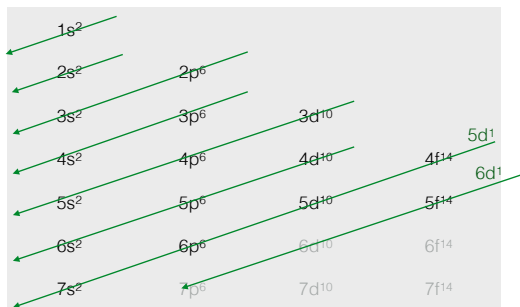
Elektrónová konfigurácia:  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$   
 $= [\text{Ar}] 4s^1$

Nasledujúci prvok je  $_{20}\text{Ca}$ :  
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$   
 $= [\text{Ar}] 4s^2$



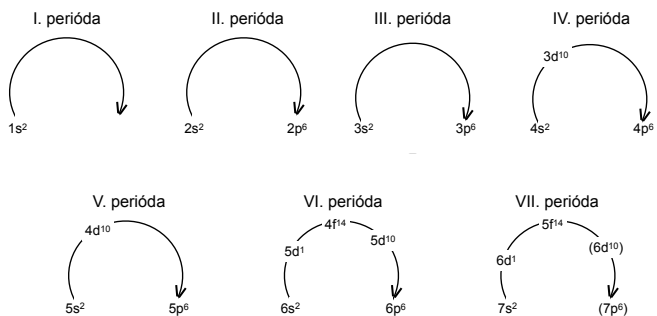
8

## Postupné zapíňanie hladín



Elektrónové hladiny sa zapíňajú postupne, tak ako ukazujú šípky.

## Postupné zapíňanie hladín 2



Elektrónové hladiny sa zapíňajú postupne, tak ako ukazujú šípky.

## Výsledok: periodická tabuľka

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	* 72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	* 104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

11

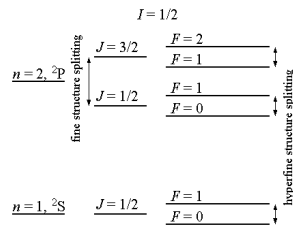
## Jemná a hyperjemná štruktúra spektrálnych čiar

(Poznámka na okraj)

Energia na hladine danej  $n$  a  $l$  sa ešte

**jemne** štiepi.

Malé rozdiely v energetických hladinách sú spôsobené interakciou spinu elektrónu a jeho orbitálneho momentu hybnosti (jemná štruktúra) a celkového elektrónového momentu hybnosti so spinom jadra (hyperjemná štruktúra)



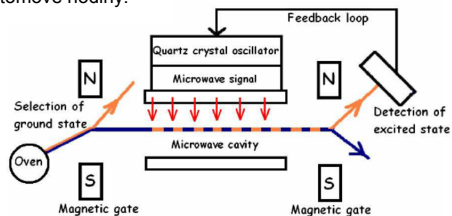
Sekunda je zavedená pomocou prechodu medzi dvoma stavmi, ktoré vzniknú hyperjemným rozštiepením základného stavu  $^{133}\text{Cs}$ .

1 sekunda zodpovedá času 9 192 631 770 periód žiarenia emitovaného pri prechode medzi dvoma stavmi hyperjemnej štruktúry základného stavu  $^{133}\text{Cs}$ .

12

## Atómové hodiny

Céziové atómové hodiny:



Rubídiové atómové hodiny (odlišná schéma) sú komerčne využívané, napríklad v satelitoch GPS. Potrebná je presnosť na nanosekundy.

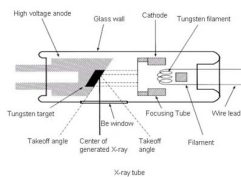
13

## Röntgenové spektrá

Wilhelm Conrad Röntgen (objav 8.11.1895, Nobelova cena 1901)

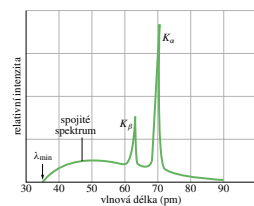


RTG žiarenie vzniká pri ostreľovaní látok veľmi rýchlymi elektrónmi



Dve zložky spektra:

- spojité spektrum (brzdové žiarenie)
- charakteristické spektrum



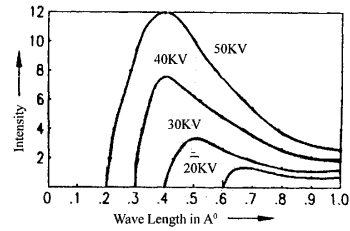
14

## Spojité röntgenové spektrum

Vzniká ako brzdné žiarenie, pri zbrzdení elektrónu v látke.  
 Všetka kinetická energia elektrónu alebo len jej časť je odnesená vyžiareným fotónom.  
 Zvyšok sa premení na teplo.

Minimálna vlnová dĺžka (maximálna energia fotónu)

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

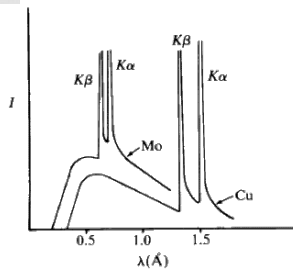


15

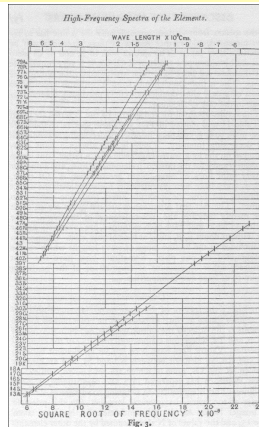
## Charakteristické röntgenové spektrum



Henry G.J. Moseley  
 (pozorovanie 1913, umrel 1915, 27 rokov)



16





## Moseleyho zákon

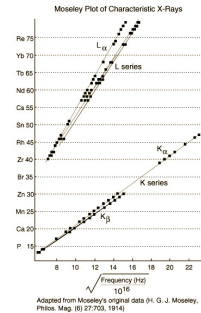
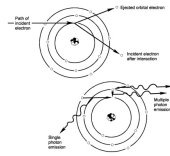
Závislosť frekvencie žiarenia od atómového čísla Z

$$\sqrt{\nu} = A\sqrt{c}(Z - b)$$

Pre čiaru K<sub>α</sub>:  
(R je Rydbergova konšt.)

$$A = \sqrt{\frac{3}{4}R} \quad b = 1$$

Vyrazený elektrón z najnižšej hladiny 1s a preskok elektrónu z vyššej hladiny na 1s



Ovodenie:

$$\nu = Rc \frac{3}{4} (Z - 1)^2 = Rc \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) (Z - 1)^2$$

Séria K zodpovedá preskokom na najnižšiu energetickú hladinu

17

## Moseleyho zákon: dôsledky

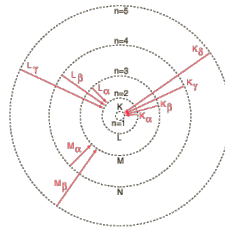
Séria L zodpovedá preskokom na druhú najnižšiu energetickú hladinu

$$\nu = Rc \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) (Z - b)^2 = Rc \frac{5}{36} (Z - b)^2$$

Pre čiaru L<sub>α</sub>

$$A = \sqrt{\frac{5}{36}R} \quad b = 7,5$$

b parametrizuje efektívny náboj, ktorý cíti elektrón



- povolené sú len také preskoky, pri ktorých  $\Delta l = \pm 1$  a  $\Delta m = \pm 1, 0$
- pomocou takýchto pozorovaní mohli byť definitívne zaradené do periodickej tabuľky prvky, ktoré boli príliš podobné chemicky a aj hmotnosťami (Co-Ni, Te-I,...)

18

## Kvalitatívne koncepty chemickej väzby

Kovalečná väzba: prekryv orbitalov valenčných elektrónov

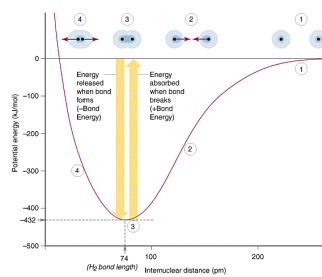
Pôsobiace sily:

- Elektrické odpudzovanie medzi jadrami
- Elektrické odpudzovanie medzi elektrónmi
- Elektrické priťahovanie medzi elektrónmi a jadrami

Chemická väzba vzniká, ak priťahovanie prevládne (Elektróny sú medzi jadrami)

19

## Závislosť energie od vzdialenosti medzi jadrami



Minimálna energia závislosti: väzbová disociačná energia  $D_e$   
Minimum potenciálu: molekula môže kmitať okolo nulového bodu  
Kvantovaný LHO: energia nulových kmitov  $E_{vib}$ !!  
Energia potrebná na oddialenie atómov  $D_0 = D_e - E_{vib}$   
⇒ **Korigovaná väzbová disociačná energia**

20

## Vibračný pohyb jadier

Potenciál v okolí minima môže byť aproximovaný parabolou  
⇒ potenciál lineárneho harmonického oscilátora (LHO)

$$U(x) = \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Používa sa redukovaná hmotnosť, pretože kmitá systém dvoch atómov. Atómy kmitajú proti sebe.

Vlastná frekvencia je merateľná z pozorovaného spektra. Typicky patrí do IČ oblasti.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{Môžeme určiť silovú konštantu } k!$$

Energia nulových kmitov:  $E_{vib} = \frac{\hbar\omega}{2}$

21

## Polárna a iónová väzba

**Molekula z rôznych atómov** - presun väzbových elektrónov k atómu s vyššou elektronegativitou  
(elektronegativita  $X_p$  = schopnosť kovalentne viazaného atómu priťahnúť elektrónový pár)

Atómy získavajú parciálny elektrický náboj

Kovalentný pár: väzba zdieľaním elektrónov

Iónová väzba: elektrostatické priťahovanie

$$\text{stupeň iónovosti} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(X_p(A) - X_p(B))^2}$$

Iónový charakter prevláda pri  $|X_p(A) - X_p(B)| > 1,7$

Každá väzba má kovalentný aj iónový charakter

22

## Molekulový ión $H_2^+$

Hamiltonián iónu  $H_2^+$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B} \Delta_B - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

Bornova-Oppenheimerova aproximácia:

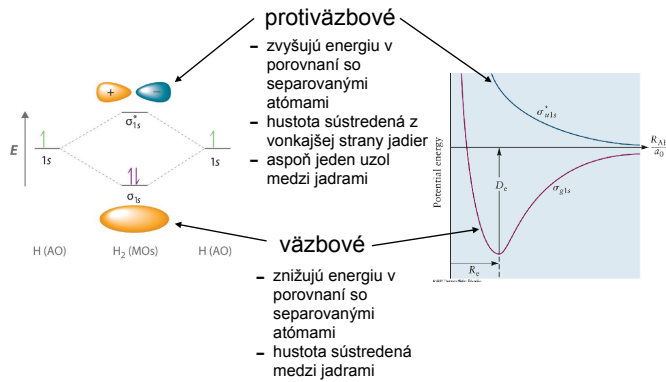
jadrá sú veľmi ťažké a preto možno ich pohyb odseparovať

$$\psi(\vec{r}; \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \varphi(\vec{r}; \vec{R}_A, \vec{R}_B) \eta(\vec{R}_A, \vec{R}_B)$$

Elektrónová časť sa dá presne riešiť!!

23

## Väzbové a protiväzbové orbitály



24

## Molekula H<sub>2</sub>

Dvojelektrónová vlnová funkcia v BO aproximácii

Vlnová funkcia elektrónu 1 v okolí jadra A (v stave 1s):  $\psi_A(\vec{r}_1)$

Pre identické častice musíme počítať s oboma možnosťami:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N [\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) \pm \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)]$$

Stredná energia v týchto stavoch: dôležitá je interferencia.

Len symetrická kombinácia znižuje energiu.

Pauliho princíp: vlnová funkcia musí byť antisymetrická!

splnené v spinovej časti:

$$\Omega(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow_1\downarrow_2\rangle - |\downarrow_1\uparrow_2\rangle)$$

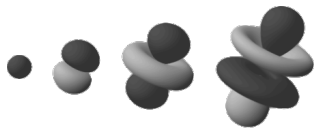
Celková vlnová funkcia

$$\Psi(1, 2) = N [\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) \pm \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1)]\Omega(1, 2)$$

25

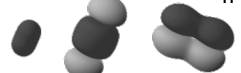
## Dvojatómové molekuly z rovnakých atómov

Rovnaké atómy sa môžu vzájomne previazať aj inými stavmi.  
Môžu sa previazať aj viacerými stavmi.



1s 2p 3d 4f

$\sigma$  väzba



$\sigma_{s-s}$   $\sigma_{p-p}$

$\pi$  väzba



$\pi_{p-p}$

26

## Hybridizácia

Väzbové orbitály sa môžu tvoriť na základe  
**lineárnych kombinácií valenčných atómových orbitálov**

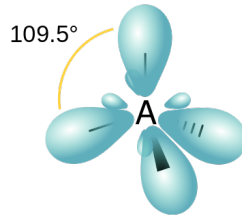
príklad:  $sp^3$  orbitály v uhlíku

$$|h_1\rangle = |s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle$$

$$|h_2\rangle = |s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle$$

$$|h_3\rangle = |s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle$$

$$|h_4\rangle = |s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle$$

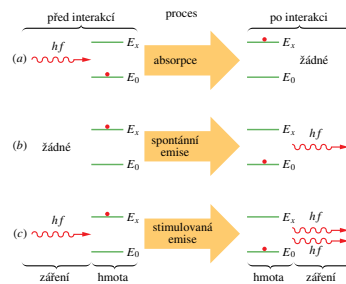


Energia týchto stavov je priemerom energií komponentov

27

## LASER: základné procesy

Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation



spontánna emisia je väčšinou rýchla  
pre LASER potrebujeme dlhožijúci  
metastabilný stav

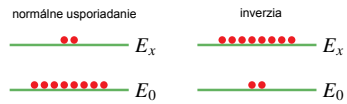
žiarenie produkované pri stimulovanej  
emisi má rovnakú frekvenciu, fázu,  
polarizáciu a smer ako dopadajúce  
žiarenie

28

## LASER: energetické hladiny

štatistická (termálna) populácia excitovaného stavu oproti základnému

$$N_x = N_0 \exp\left(-\frac{E_x - E_0}{k_B T}\right)$$



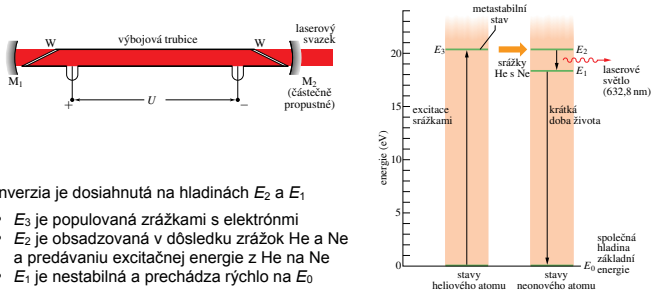
pri ožiarení s frekvenciou  $(E_x - E_0)/h$  bude excitácia a stimulovaná emisia v rovnováhe, teda počet fotónov sa nezmení

**Potrebujeme generovať inverziu!**

## Helium-neónový laser

Ali Javan a W.R. Bennet, Bell Labs, 1960

zmes He (20%) a Ne (80%, aktívne emitujúce médium)



inverzia je dosiahnutá na hladinách  $E_2$  a  $E_1$

- $E_3$  je populovaná zrážkami s elektrónmi
- $E_2$  je obsadzovaná v dôsledku zrážok He a Ne a predávaní excitačnej energie z He na Ne
- $E_1$  je nestabilná a prechádza rýchlo na  $E_0$