

Elektronový obal atomu

„Jsoucnost je vždy něco, co jsme si sami zkonstruovali ve své mysli. Podstata takovýchto konstrukcí nespočívá v tom, že by byly odvozeny ze smyslových údajů. Takový způsob odvození nelze totiž nikde najít. Ospravedlnění těchto konstrukcí, jež pro nás představují realitu, spočívá především v jejich schopnosti umožnit pochopení toho, co vnímáme smysly.“

A.Einstein

... příkladem takovéto konstrukce je i představa o elektronovém obalu atomu.

1 Základní principy kvantové mechaniky

Základní představou kvantové mechaniky je vlnově-částicový dualismus hmoty, znamená to, že částice mají i vlnové vlastnosti. S každou částicí, jejíž hybnost má velikost p je spjata vlnění o vlnové délce λ podle vztahu:

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

kde h je Planckova konstanta. ($h=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) a λ je de Broglieho vlnová délka. Každá částice resp. de Broglieho vlna tak může být popsána vlnovou funkcí Ψ , která je matematickou funkcí polohy souřadnic a času $\Psi(x,y,z,t)$. Definujme ještě vlnovou funkci $\psi(x,y,z)$, která je jen prostorově závislou částí vlnové funkce Ψ . Obě funkce jsou ve vztahu

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-i\omega t}.$$

Německý fyzik Max Born zavedl představu, že čtverec vlnové funkce ψ , je úměrný pravděpodobnosti nalezení částice v nekonečně malé oblasti prostoru. Podle této představy je velká pravděpodobnost nalezení částice tam, kde $|\psi^2|$ nabývá vysokých hodnot a naopak tam kde $|\psi^2|$ má nulovou hodnotu, částici nalézt nelze. Veličina $|\psi^2|$ je proto nazývána hustotou pravděpodobnosti výskytu částice. Celková pravděpodobnost nalezení určité částice (např. elektronu) ve vesmíru odpovídá integrálu ψ^2 přes celý prostor a je rovna jedné.

$$\oint \psi^2 dV = 1$$

Částice se tedy stává vlnou pravděpodobnosti. Žádná její poloha není předem preferována. Heisenbergův princip neurčitosti říká, že čím přesněji určíme polohu částice, tím nepřesněji bude určena její hybnost. Podle tohoto principu platí zároveň:

$$\Delta x \Delta p_x \geq h, \quad \Delta y \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \Delta p_z \geq h.$$

De Broglieho vlny jsou popsány Schrödingerovou rovnicí (Erwin Schrödinger 1926). Např. pro částici o hmotnosti m , která se pohybuje podél osy x s celkovou konstantní energií E a jejíž x -ová složka potenciální energie je $E_p(x)$ můžeme nalézt $\psi(x)$ řešením Schrödingerovy rovnice

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - E_p(x)]\psi = 0.$$

2 Elektron v elektronové pasti

Elektron na nějž nepůsobí žádná síla má $E_p=0$. Ve skutečnosti je však elektron v elektrickém poli způsobeném okolními částicemi a jeho E_p není nulová. Potenciálová jáma je oblast prostoru s nižším potenciálem vzhledem ke svému okolí. Pro představu dvourozměrné

potenciálové jámy může pomoci analogie s kuličkou v jamce. Ocitne-li se kulička na okraji jamky, stačí jen malý impuls a kulička do jamky spadne. Po dně jamky se může kulička volně pohybovat, chceme-li ale kuličku z jamky vyndat, musíme vykonat práci a zvýšit její potenciální energii. V atomovém obalu je elektron vlivem náboje jádra (příp. i okolních elektronů) uvězněn v trojrozměrné potenciálové jámě (elektronové pasti) s dosti strmými „stěnami“, k tomu aby ji opustil, by musel zvýšit svou energii (např. absorpcí fotonu).

3 Stavba elektronového obalu atomu

3.1 Atom vodíku

Nejjednodušším atomem je atom vodíku. Skládá se z protonu (náboj +e) a elektronu (náboj -e) mezi nimiž působí přitažlivá Coulombova síla. Pro potenciální energii tohoto systému platí

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

Z rovnice vyplývá, že energie se blíží nule se vzrůstající vzdáleností elektronu od kladně nabitého jádra. V nekonečnu pak definujeme $E_p=0$.

Dosažením tohoto vztahu pro E_p do trojrozměrného tvaru Schrödingerovy rovnice dostaneme vlnové funkce a energie kvantových stavů atomu vodíku. Jejím řešením je vztah

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2} \quad (\text{pro } n=1, 2, 3, \dots),$$

kde n je kvantové číslo, m hmotnost elektronu a E_n je energie příslušného kvantového stavu elektronu. Existence celočíselného kvantového čísla n v tomto vztahu dokládá kvantování energie elektronů obsažených v elektronovém obalu atomu. Chceme-li např. do nekonečna oddálit elektron, který je vázán k jádru atomu a je v kvantovém stavu $n=1$, musíme mu dodat energii právě 13,6 eV. Při přechodu z kvantového stavu m do n , kde $m < n$ absorbuje elektron foton o energii $hf = E_n - E_m$. V opačném případě elektron foton opět vyzáří.

3.2 Kvantová čísla

Energie kvantových stavů elektronů v atomu je popsána celkem třemi kvantovými čísly. Jsou to:

označení:	název:	dovolené hodnoty:
n	hlavní kvantové číslo	1, 2, 3, ...
l	vedlejší kvantové číslo	0, 1, 2, ..., $n-1$
m_l	orbitální magnetické kvantové číslo	- l až $+l$

Tato kvantová čísla a omezení, která platí pro jejich hodnoty vyplývají z řešení Schrödingerovy rovnice. Hlavní kvantové číslo n vyjadřuje energii stavu a souvisí tak se vzdáleností elektronu od jádra. Vedlejší kvantové číslo l určuje velikost momentu hybnosti příslušného kvantového stavu. Magnetické (orbitální) kvantové číslo souvisí s orientací vektoru momentu hybnosti v prostoru.

Čtvrtým kvantovým číslem je

m_s	magnetické spinové číslo	$\pm 1/2$
-------	--------------------------	-----------

vyjadřující vlastní moment hybnosti elektronu.

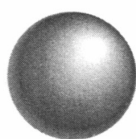
Řešením Schrödingerovy rovnice pro jednotlivé kombinace kvantových čísel jsou oblasti prostoru, v nichž se může nacházet elektron o dané energii. Říkáme jim *atomové orbitály*.

3.3 Atomové orbitaly(AO)

Tvar atomových orbitalů je v úzkém vztahu s kvantovými čísly. Hlavní kvan. číslo souvisí se vzdáleností orbitalů od jádra. Podle velikosti n (1, 2, 3, 4, ...) je atomový obal rozdělen do slupek (K, L, M, N, ...) Vedlejší kvant. číslo l je rovno počtu uzlových ploch procházejících počátkem. Stavy s hodnotami $l=0, 1, 2, 3, \dots$ se označují písmeny s, p, d, f . AO, které mají stejnou hodnotu n a l mají stejnou energii a nazývají se *degenerované orbitaly*. Liší se magnetickým kvant. číslem m_l . Příkladem mohou být 3 degenerované orbitaly d: p_x, p_y, p_z .

3.3.1 orbitaly s

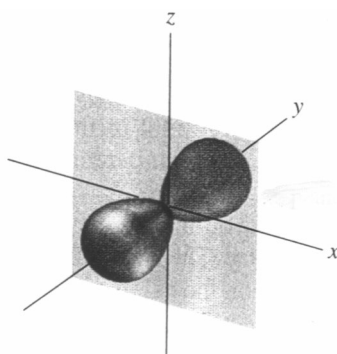
Orbitaly s mají kulovou symetrii. Se vzrůstajícím hlavním kvantovým číslem n narůstá poloměr kulové plochy.



orbital s

3.3.2 orbitaly p

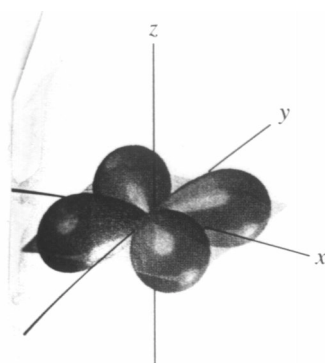
Orbitaly p mají v každé slupce tři stavy se stejnou energií, určené magnetickým kvantovým číslem m_l , které se liší jen osou symetrie. Označujeme je p_x, p_y, p_z , podle os symetrie.



orbital p_y

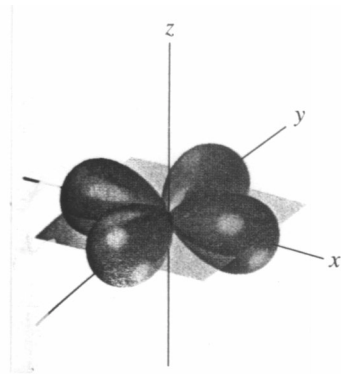
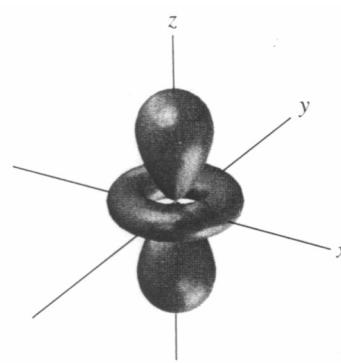
3.3.3 orbitaly d

Orbitaly d mají v každé slupce pět energeticky shodných stavů.



orbital d_{xy}

Podobně jako orbital d_{xy} vypadají také orbitaly d_{yz} a d_{xz} , liší se opět jen osami symetrie.

orbital $d_{x^2-y^2}$ orbital d_z^2

Poslední dvojicí orbitalů d jsou orbital $d_{x^2-y^2}$ a orbital d_z^2 .

3.3.4 orbitaly f

Orbitaly f mají sedm energeticky shodných stavů.

Tvary těchto orbitalů jsou již složitější a nebudeme je proto uvádět.

3.4 Princip zaplňování elektronového obalu

Atomy prvků jsou navenek elektricky neutrální. Kladný náboj jádra je vyrovnán záporným nábojem elektronového obalu. Zaplňování atomového obalu elektrony má svá pravidla.

Pauliho princip vylučnosti říká, že v elektronovém obalu atomu nemohou existovat dva elektrony se stejným souborem kvantových čísel: n, l, m_l, m_s . Proto je maximální počet elektronů v jednotlivých orbitalech a tím i v jednotlivých slupkách obalu přesně určen (viz následující tabulku). Ve slupce s kvantovým číslem n může být maximálně $2n^2$ elektronů.

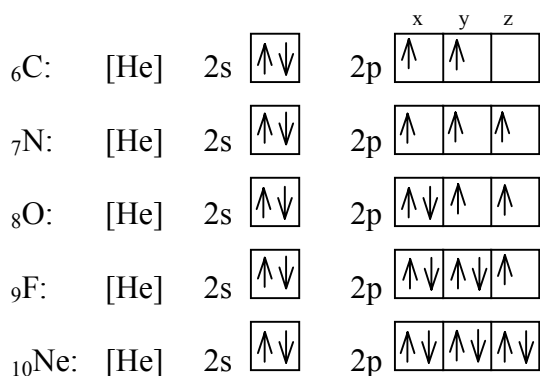
slupka	orbitaly	počet elektronů	
K	1s	2 celkem 2	pro slupku K připadá v úvahu jen $l=0, m=0$ v orbitalu s mohou být jen dva elektrony se spinem $\pm 1/2$.
L	2s 2p	2 6 celkem 8	ve slupce L ($n=1$) může l nabývat hodnot 0, 1 (orbitaly s a p) pro orbitaly p může m_l nabývat hodnot $-1, 0, 1$, jež jsou ekvivalentní orbitalům p_x, p_y, p_z . v každém orbitalu můžou být opět jen dva elektrony se spinem $\pm 1/2$.
M	3s 3p 3d	2 6 10 celkem 18	pro orbitaly d může být $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$
N	4s 4p 4d 4f	2 6 10 14 celkem 32	pro orbitaly d může být $m_l = -3$ až 3

Princip minimální energie říká, že nejprve se zaplňují orbitály s nejnižší (nejvyšší zápornou) energií. Pořadí orbitalů se vzrůstající energií je následující:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p, \dots$

V atomech s větším počtem elektronů, závisí energie i tvar orbitalů na protonovém čísle Z . Jednotlivé orbitály se vzájemně prolínají a zvyšují se i odpuzivé síly mezi elektrony. Energie orbitalů se se vzrůstajícím protonovým číslem zmenšuje. Například orbital $3d$ má u atomů s protonovým číslem nižším než 21 menší energii než orbital $4s$, ten se tedy zaplní dříve. Od prvků se $Z > 21$, se zaplňuje nejprve orbital $4s$ a až poté orbitály $3d$. Vliv Z na velikost orbitalů je zřejmý u orbitalu $1s$. Poloměr orbitalu $1s$ se se vzrůstajícím protonovým číslem n H k Ne zmenšuje. Je to způsobeno větším nábojem jádra, elektron je více přitahován a orbital je tak „zhuštěn“ do menšího objemu.

Hundovo pravidlo říká, že degenerované orbitály se nejprve zaplní každý po jednom elektronu a teprve potom vznikají elektronové páry. Příkladem je elektronová konfigurace několika prvků, jdoucích postupně za sebou v periodické tabulce:



U atomů od C k Ne se se postupně zaplňují degenerované orbitály $2p$ po jednom elektronu a teprve potom se elektrony párují. Je to způsobeno vzrůstající energií jednotlivých konfigurací. Elektronová konfigurace neonu je z těchto prvků nejstabilnější, plně zaplněná slupka L má velmi nízkou energii. Neon je proto chemicky téměř nereaktivní. V periodické tabulce, kde jsou prvky rozděleny do skupin podle podobné konfigurace, patří do skupiny vzácných plynů.

4 Pohled do makrosvěta

Elektronový obal atomu se téměř výhradně podílí na struktuře hmoty, tak jak ji známe. V prostoru zabírá obal téměř 100% objemu atomu. Překryvem valenčních (svrchních) vrstev el. obalu vzniká chemická vazba. Chemicky vázané atomy vytvářejí látky z nichž se skládá náš lidský svět. Interakce světla s elektronovým obalem vytváří pro lidské oko představu barvy a tvaru. I cit hmatu je způsoben interakcí elektronových obalů atomů ruky a okolních těles. Přesto, že je představa elektronového obalu jen myšlenkovou konstrukcí, jak v citátu řekl A. Einstein, má jistě své opodstatnění. Protože nás vlastnosti elektronového obalu provází na každém kroku, je jejich znalost předpokladem pro úspěšné studium vlastností hmoty.

Literatura: Fyzika - část 5, Moderní fyzika: D.Halliday, R.Resnick, J.Walker Brno 2002
 Anorganická chemie R.B.Heslop, K.Jones Praha 1982
 Fyzikální chemie W.J. Moore Praha 1981
 Přehled středoškolské fyziky: E.Svoboda a kol. Praha 1998
 Obrázky nalezeny vyhledávačem Google.