

*Physics*, Mc Graw-Hill (1959). Najdete v nich grafy některých funkcí a grafické znázornění mnoha stavů.

Rádi bychom zmínili jednu zvláštní vlastnost vlnových funkcí pro vyšší  $l$ . Pro  $l > 0$  jsou amplitudy v počátku soustavy souřadnic rovny nule. To nás nepřekvapuje, protože jen těžko může mít elektron moment hybnosti, je-li jeho rameno síly velmi malé. Z toho důvodu platí, že čím větší je  $l$ , tím víc jsou amplitudy „odtlačovány“ od středu. Podíváme-li se na to, jak se radiální funkce mění při malých  $r$ , zjistíme z rovnice (19.53), že

$$F_{n,l}(r) \approx r^l.$$

Taková závislost na  $r$  znamená, že abychom dospěli k větší hodnotě amplitudy, musíme v případě větších  $l$  postoupit od bodu  $r=0$  do větší vzdálenosti. Mimochodem, zmíněný průběh je podmíněn tím členem v rovnici pro radiální část vlnové funkce, který odpovídá odstředivé síle, takže totéž se bude týkat libovolného potenciálu měnícího se s malými  $r$  pomaleji než  $1/r^2$  – a taková je většina atomových potenciálů.

## 17.6 PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

Nyní bychom rádi v určitém přiblížení využili teorii atomu vodíku na to, abychom alespoň trochu porozuměli periodické soustavě chemických prvků. Prvek s protonovým číslem  $Z$  má  $Z$  elektronů, které se sice elektrickou přitažlivostí jádra drží pohromadě, ale navzájem se odpuzují. Abychom dostali zcela přesné řešení, museli bychom vyřešit Schrödingerovu rovnici pro  $Z$  elektronů nacházejících se v Coulombově poli. Pro helium vypadá tato rovnice takto

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 \psi + \nabla_2^2 \psi) + \left( -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi,$$

kde  $\nabla_1^2$  je Laplaceův operátor působící na  $\mathbf{r}_1$  (souřadnice jednoho elektronu),  $\nabla_2^2$  působí na  $\mathbf{r}_2$  a  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ . (Spin elektronů opět zanedbáváme.) Abychom našli stacionární stavy a energetické hladiny, museli bychom hledat řešení ve tvaru

$$\psi = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-(i/\hbar)Et}.$$

Geometrická závislost je zahrnuta v  $f$ , které je funkcí šesti proměnných – současných poloh obou elektronů. Ještě nikomu se nepodařilo najít analytické řešení, ačkoliv numerickými metodami jsme se už dopracovali k řešení pro nejnižší energetické stavy.

V případě 3, 4 nebo 5 elektronů je zcela beznadějně pokoušet se dojít k přesným řešením a jsme příliš daleko od toho, abychom mohli prohlásit, že kvantová mechanika beze zbytku objasnila periodickou soustavu prvků. Ale dokonce i pomocí nepřesného přiblížení a určitých následných úprav je možné porozumět (alespoň kvalitativně) mnohým chemickým vlastnostem, které jsou jasně vidět z periodické soustavy prvků.

Chemické vlastnosti atomů jsou v převážné míře určeny jejich stavy s nejnižší energií. K nalezení těchto stavů a jim příslušejících energií lze použít následující přibližnou teorii. Zaprvé, zanedbáme spin elektronu, alevzmememe v úvahu Pauliho vylučovací princip a prohlásíme, že libovolný

volný stav může být obsazen pouze jedním elektronem. To znamená, že každá orbitální konfigurace může obsahovat maximálně *dvě* takové částice – jednu se spinem nahoru, druhou se spinem dolů. V prvním přiblížení dále zanedbáme *podrobnosti* vzájemného působení elektronů a budeme předpokládat, že každá z nich se pohybuje v *centrálním poli*, které je kombinací polí jádra a všech ostatních elektronů. V případě neonu, který má 10 elektronů, říkáme, že každý z nich pocítuje vliv středního potenciálu pocházejícího od jádra a zbývajících devíti elektronů. Představíme si, že do Schrödingerovy rovnice pro každý elektron dosadíme za  $U(r)$  pole  $1/r$  modifikované v důsledku přítomnosti ostatních elektronů sféricky symetrickou hustotou náboje.

V tomto modelu se každý elektron chová jako nezávislá částice. Úhlové závislosti jeho vlnové funkce budou přesně stejné jako jsou ty, s nimiž jsme se setkali u atomu vodíku. Opět to budou stavy  $s$ ,  $p$  atd. a budou mít různé hodnoty  $m$ . Jelikož  $U(r)$  už nemá tvar úměrný  $1/r$ , bude se radiální část vlnových funkcí trochu lišit, ačkoliv kvalitativně se nezmění; dostaneme proto stejná hlavní kvantová čísla  $n$ . Energie stavů budou také poněkud odlišné.

### VODÍK

Podívejme se, k čemu se na základě těchto představ dostaneme. Základní stav vodíku má  $n = 1$  a  $l = m = 0$ ; mluvíme o elektronové konfiguraci  $1s$ . Jeho energie je  $-13,6$  eV. Nazýváme ji *ionizační energií* a označujeme ji  $W_1$ . Velká hodnota ionizační energie vyjadřuje tutéž skutečnost, že je těžké elektron z atomu odtrhnout, a obecně platí, že daná látka je chemicky méně aktivní.

### HELIUM

Nyní vezměme helium. Oba elektrony se mohou nacházet v témž nejnižším stavu (jeden se spinem nahoru a druhý se spinem dolů). V něm se elektron pohybuje v poli s potenciálem, který je pro malá  $r$  podobný coulombovskému potenciálu pro  $Z = 2$  a pro velká  $r$  téměř typu potenciálu, ale pro  $Z = 1$ . Výsledkem je vodíkupodobný stav  $1s$  s o něco nižší energií. Oba elektrony jsou ve stavu  $1s$  ( $l = 0, m = 0$ ). Pozorovaná ionizační energie (nutná k odtržení *jednoho* elektronu) představuje  $24,6$  eV. Jelikož je vrstva  $1s$  už zaplněna (více než dva elektrony se do ní nevejdou), helium prakticky nemá tendenci přitahovat elektrony jiných atomů. Je chemicky inertní.

### LITHIUM

Jádro lithia má náboj 3. Stavy elektronu budou opět podobné jako u vodíku a trojice elektronů zaujme tři hladiny s nejnižší energií. Dva vstoupí do stavů  $1s$  a třetí přejde do stavu  $n = 2$ . Ale s jakým  $l$ , 0 nebo 1? Ve vodíku měly tyto stavy stejnou energii, ale u jiných atomů už tomu tak není, a to z následujícího důvodu. Vzpomeňte si, že pro stav  $2s$  existuje určitá amplituda nacházející se blízko jádra, ale stav  $2p$  ji nemá. To znamená, že elektron ve stavu  $2s$  nějakým způsobem pocítí trojnásobný elektrický náboj lithiového jádra, zatímco elektron ve stavu  $2p$  zůstává v oblasti, kde je pole podobné Coulombově poli jediného náboje. Toto dodatečné přitahování sníží energii stavu  $2s$  oproti stavu  $2p$ . Energetické hladiny vypadají přibližně tak, jak jsou nakresleny na *obr. 17.8*; měli byste si je porovnat s odpovídajícím diagramem pro vodík na *obr. 17.7*.

Jelikož tento třetí elektron má vyšší energii než ostatní dva, lze jej poměrně snadno odtrhnout. Ionizační energie lithia je jen  $5,4$  eV, a proto je z chemické stránky dost aktivní.

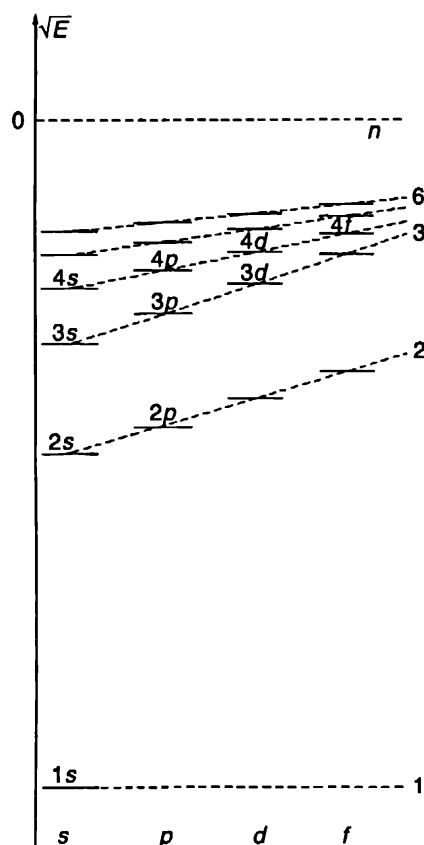
Tak se postupně před našimi očima odkrývá celá další struktura; v *tab. 17.2* jsme sepsali seznam prvních 36 prvků a zároveň jsme uvedli, jaké stavy obsazují elektrony v základním stavu každého atomu. V tabulce najdeme ionizační energii nejslaběji vázaného elektronu a počet elektronů v každé slupce – pod čímž chápeme stavy se stejným  $n$ . Jelikož se stavy s různým  $l$  liší svou energií, každé hodnotě  $l$  odpovídá podslupka s  $2(2l + 1)$  možnými stavy (s různým  $m$  a spinem elektronu). Až na velmi malé efekty, které zanedbáváme, mají všechny tyto stavy stejnou energii.

## ATOM VODÍKU A PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

Tabulka 17.2: Elektronové konfigurace prvních 36 chemických prvků

Z	Prvek	$W_I(\text{eV})$	Elektronová konfigurace											
			1s	2s	2p	3s	(3p)	3d	4s	4p	4d	4f		
1	H vodík	13,6	1											
2	He helium	24,6	2											
3	Li lithium	5,4	ZAPLNĚNÉ (2)	1										
4	Be beryllium	9,3		2										
5	B bor	8,3		2	1									
6	C uhlík	11,3		2	2									
7	N dusík	14,5		2	3									
8	O kyslík	13,6		2	4									
9	F fluor	17,4		2	5									
10	Ne neon	21,6		2	6									
11	Na sodík	5,1					1							
12	Mg hořčík	7,6					2							
13	Al hliník	6,0				2	1							
14	Si křemík	8,1	- ZAPLNĚNÉ -			2	2							
15	P fosfor	10,5				2	3							
16	S síra	10,4	(2)	(8)		2	4							
17	Cl chlor	13,0				2	5							
18	Ar argon	15,8				2	6							
19	K draslík	4,3								1				
20	Ca vápník	6,1								2				
21	Sc skandium	6,5							1	2				
22	Ti titan	6,8							2	2				
23	V vanad	6,7	- ZAPLNĚNÉ -						3	2				
24	Cr chrom	6,8							5	1				
25	Mn mangan	7,4	(2)	(8)	(8)				5	2				
26	Fe železo	7,9							6	2				
27	Co kobalt	7,9							7	2				
28	Ni nikl	7,6							8	2				
29	Cu měď	7,7							10	1				
30	Zn zinek	9,4							10	2				
31	Ga gallium	6,0								2	1			
32	Ge germanium	7,9	- ZAPLNĚNÉ -							2	2			
33	As arzen	9,8								2	3			
34	Se selen	9,7	(2)	(8)	(18)					2	4			
35	Br brom	11,8								2	5			
36	Kr krypton	14,0								2	6			

## PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ



Obr. 17.8 Schematický diagram energetických hladin atomového elektronu v přítomnosti jiných elektronů. (Měřítko není totéž jako na předcházejícím obrázku.)

### BERYLLIUM

Beryllium je podobné lithiu až na to, že ve stavu  $2s$  má dva elektrony, stejně jako v zaplněné vrstvě  $1s$ .

### BOR AŽ NEON

Bor má 5 elektronů. Pátý se musí nacházet ve stavu  $2p$ . Existuje  $2 \times 3 = 6$  různých stavů  $2p$ , takže stále můžeme přidávat další elektrony, dokud nedostaneme celkový počet 8. Tím se dostaneme k neonu. Přidáváním elektronů zvyšujeme zároveň i  $Z$ , takže celé elektronové rozdělení se stále více a více shlukuje kolem jádra a v důsledku toho energie stavů  $2p$  klesá. Ve chvíli, kdy dorazíme k neonu, naroste ionizační energie na hodnotu 21,6 eV. Neon se svého elektronu nevzdává snadno. Navíc nemá volný ani jeden stav s nižší energií, který by mohl zaplnit, proto se nebude pokoušet přisvojit si nějaký elektron navíc. Neon je chemicky inertní. Z druhé strany, fluor má prázdné místo, kam může elektron spadnout do stavu s nižší energií, proto je v chemických reakcích poměrně aktivní.

### SODÍK AŽ ARGON

Jedenáctý elektron sodíku musí začít novou slupku – nachází se ve stavu  $3s$ . Jemu odpovídající energetická hladina leží mnohem výš; ionizační energie prudce klesne: Sodík je aktivní chemická látka. Od sodíku až po argon se stavy  $s$  a  $p$ , patřící hodnotě  $n = 3$ , zaplňují v přesně stejném pořadí jako od lithia po neon. Úhlové konfigurace elektronů ve vnější nezaplňené slupce mají tutéž posloupnost a dost podobný je i postupný růst ionizační energie. Nyní už chápeme, proč se chemické vlastnosti s rostoucím protonovým číslem opakují. Hořčík se v chemických reakcích

chová podobně jako beryllium, křemík jako uhlík a chlor jako fluor. Argon je inertní, podobně jako neon.

Možná jste si všimli, že v posloupnosti ionizačních energií mezi lithiem a neonem, a také mezi sodíkem a argonem se setkáváme s nepatrnou zvláštností. Poslední elektron se k atomu kyslíku váže o něco slaběji, než bychom snad očekávali. U síry je to obdobné. Proč to tak má být? Pochopte to, vezmeme-li v úvahu některé stránky vzájemného působení jednotlivých elektronů. Uvažujme, co se stane, přidáme-li atomu boru první elektron ve stavu  $2p$ . Má 6 možností, kde může skončit – 3 stavy  $p$  a každý z nich se dvěma orientacemi spinu. Představme si, že elektron se usadí ve stavu s  $m=0$  se spinem nahoru, který jsme nazvali stav „z“, neboť míří podél osy  $z$ . Co se nyní děje v uhlíku? Elektrony ve stavu  $2p$  tu jsou dva. Skončí-li jeden ve stavu „z“, kde se usadí druhý? Jeho energie bude nižší, bude-li si držet co největší odstup od prvního elektronu; uskutečnit to lze tak, že přejde řekněme do stavu  $x$  podslupky  $2p$ . (Vzpomeňte si, že tento stav je lineární kombinací stavů s  $m=+1$  a  $m=-1$ .) Postoupíme-li dále k dusíku, bude energie vzájemného odpuzování tří  $2p$ -elektronů nabývat nejmenší hodnoty tehdy, kdy se po jednom rozdělí do konfigurací „x“, „y“ a „z“. U kyslíku tato hra končí. Čtvrtý elektron musí zakotvit v jednom ze zaplněných stavů – s opačným spinem. Jeho partner ho bude silně odpuzovat, takže jeho energie už nebude tak nízká, jak by jinak mohla být, a tak jej lze snáze odtrhnout. To vysvětluje přerušování rostoucí posloupnosti vazebných energií, které se objevuje mezi dusíkem a kyslíkem a mezi fosforem a sírou.

### DRASLÍK AŽ ZINEK

V první chvíli bychom si mohli myslet, že po argonu začnou nové elektrony zaplňovat podslupku  $3d$ . Není to však pravda. Jak už jsme vysvětlili dříve (a ilustrovali na obr. 17.7), stavům s vyšším momentem hybnosti se energie posouvají nahoru. Ve chvíli, kdy přijdeme ke stavům  $3d$ , se jejich energetické hladiny zvednou kousek nad energii stavu  $4s$ . Takže v draslíku se poslední elektron nachází ve stavu  $4s$ . Až když se tato podslupka zaplní (dvěma elektrony) u vápníku, začne se obsazovat podslupka  $3d$ ; postupně dostáváme skandium, titan, vanad.

Energie stavů  $3d$  a  $4s$  jsou tak blízko u sebe, že nepatrné efekty mohou porušit rovnováhu buď na jednu nebo na druhou stranu. Když dojde k tomu, že do stavu  $3d$  máme umístit čtvrtý elektron, posune jejich vzájemné odpuzování energii stavu  $4s$  nahoru o hodnotu dostatečnou k tomu, aby převýšila hladinu  $3d$ , proto jeden ze  $4s$  – elektronů přeskočí do stavu  $3d$ . V případě chromu dostáváme namísto očekávané kombinace 4,2 kombinaci 5,1. Mangan získáme přidáním nového elektronu, který opět zaplní podslupku  $4s$ . Stav  $3d$  se pak obsazuje postupně jeden za druhým, dokud nedorazíme k mědi.

Jelikož nejsvrchnější slupka manganu, železa, kobaltu a niklu má tutéž konfiguraci, mají všechny tyto prvky podobné chemické vlastnosti. (Tento jev je mnohem výraznější u prvků patřících mezi vzácné zeminy, které mají stejnou vnější slupku, ale postupně se jim zaplňuje vnitřní, a ta má mnohem menší vliv na jejich chemické vlastnosti.)

Měď si z podslupky  $4s$  uloupí jeden elektron, čímž dovrší obsazování podvrstvy  $3d$ . Energie kombinace 10,1 je však v jejím případě tak blízká konfiguraci 9,2, že rovnováhu může porušit obyčejný atom nacházející se někde nablízku. Z toho důvodu jsou dva poslední elektrony mědi téměř ekvivalentní, takže její vazebnost může být 1, nebo 2. (Někdy se chová tak, jako kdyby její elektrony byly v konfiguraci 9,2). Podobné věci se odehrávají i jinde v tabulce a vysvětlují tu skutečnost, že jiné kovy, jako např. železo, se chemicky vážou s jednou, nebo jinou vazebností. U zinku jsou podslupky  $3d$  a  $4s$  jednou a navždy zaplněny.

**Gallium až krypton**

Od gallia po krypton pokračuje posloupnost opět normálně; obsazuje se podslupka  $4p$ . Vnější slupky, energie a chemické vlastnosti se opakují podle schématu od boru po neon a od hliníku po argon.

Krypton je, podobně jako argon a neon, znám jako vzácný plyn. Všechny tři jsou chemicky inertní. Znamená to, že jelikož mají zaplněné slupky s poměrně malou energií, budou řídké případy, v nichž by pro ně bylo energeticky výhodné vytvořit jednoduchou sloučeninu s jinými prvky. Mít zaplněnou slupku však nestačí. Beryllium a hořčík mají úplně obsazené slupky  $s$ , ale jejich energie je příliš velká na to, aby bylo možné hovořit o stabilitě. Podobně by člověk očekával jiný „vzácný“ prvek v případě niklu, kdyby byla energie podslupky  $3d$  menší (nebo energie  $4s$  větší). Na druhé straně krypton není úplně inertní; s chlorem vytváří slabě vázanou sloučeninu.

Protože se nám podařilo většinu hlavních rysů periodické soustavy objasnit, skončíme naše studium u prvku číslo 36 – vždyť ostatních je ještě asi 70!

Rádi bychom zdůraznili ještě jednu věc – nejenže dokážeme do určité míry porozumět vazebnosti, ale umíme říci i něco o směrových vlastnostech chemických vazeb. Vezměme si nějaký atom, řekněme kyslík, která má čtyři  $2p$  – elektrony. První tři zaujmou stavy „ $x$ “, „ $y$ “ a „ $z$ “, a čtvrtý se přidá k jednomu z nich; dva stavy, např. „ $x$ “ a „ $y$ “, tak zůstanou volné. Uvažujme, co se děje v molekule  $H_2O$ . Oba vodíkové atomy jsou ochotné podělit se o své elektrony s kyslíkem a pomoci mu tak zaplnit slupku. Tyto elektrony proto budou mít tendenci obsadit prázdná místa „ $x$ “ a „ $y$ “. Molekula vody by proto měla mít vodíkové atomy vázané tak, aby svíraly vzhledem ke středu kyslíku pravý úhel. Ve skutečnosti je tento úhel  $105^\circ$ . Tatáž situace nastává v sirovodíku  $H_2S$ . Ale protože je atom síry větší, jsou oba vodíkové atomy od sebe víc vzdáleny, jejich vzájemné odpuzování je menší, a proto se úhel rozšíří pouze na  $93^\circ$ . Selen je ještě větší, takže v  $H_2Se$  je úhel roven téměř  $90^\circ$ .

Na základě těchto úvah můžeme porozumět i geometrickému uspořádání molekuly amoniaku  $NH_3$ . Dusík má ještě volné místo pro tři  $2p$  – elektrony, po jednom na každý stav typu „ $x$ “, „ $y$ “ a „ $z$ “. Tři vodíkové atomy by se proto měly navázat tak, aby navzájem svíraly pravé úhly. Ve skutečnosti jsou úhly o něco větší (opět v důsledku elektrického odpuzování). Alespoň však chápeme, proč molekula  $NH_3$  není rovinná. Úhly v molekule fosfinu  $H_3P$  jsou blízké  $90^\circ$ , a v  $H_3As$  ještě bližší. Předpokládali jsme, že molekula  $NH_3$  není rovinná, když jsme ji popisovali jako dvojhladinovou soustavu. Právě této prostorovosti vděčíme za to, že amoniakový maser může fungovat. Nyní vidíme, že i tento stav dokážeme vysvětlit pomocí kvantové mechaniky.

Schrödingerova rovnice se stala jedním z velkých triumfů fyziky. Tím, že nám poskytla klíč k fundamentálnímu mechanismu, který je základem struktury atomů, nám objasnila spektra, celou chemii a fyzikální podstatu látky.