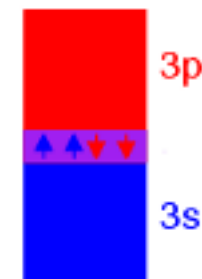
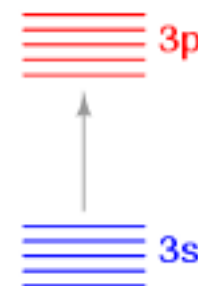
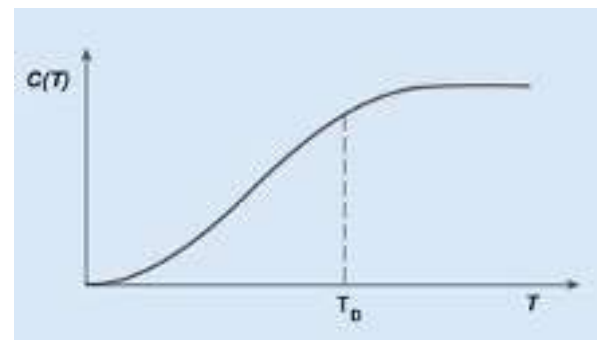
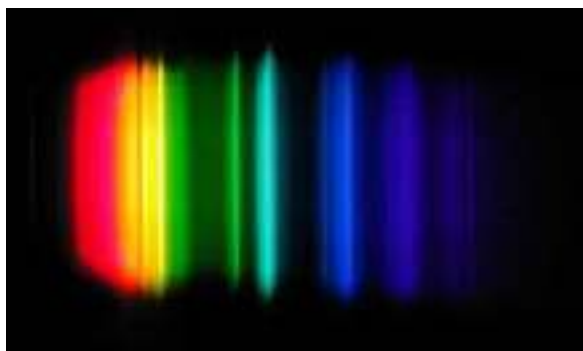
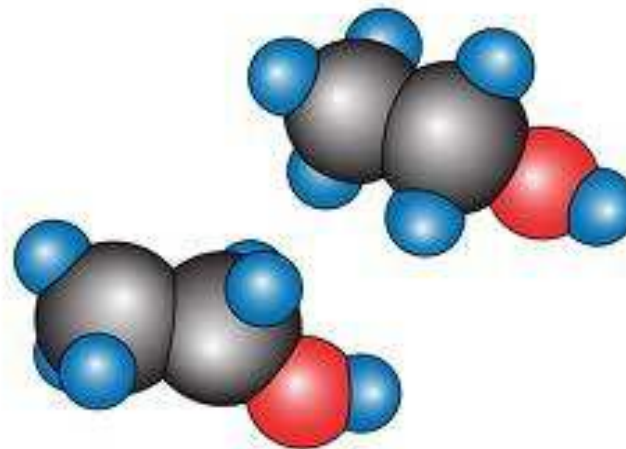
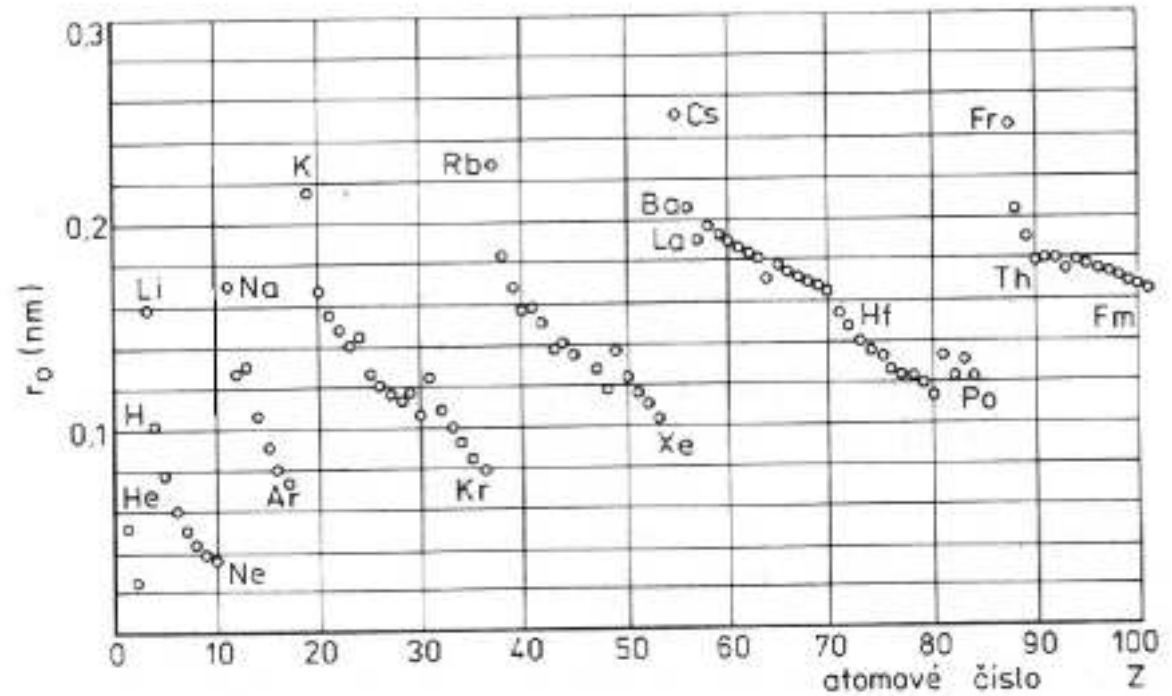
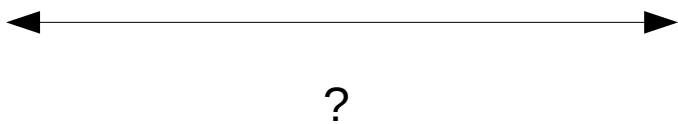
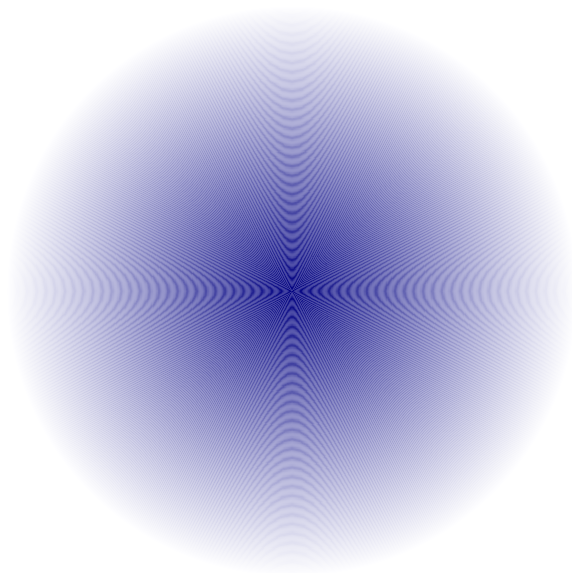


Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Jak velký je atom???



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

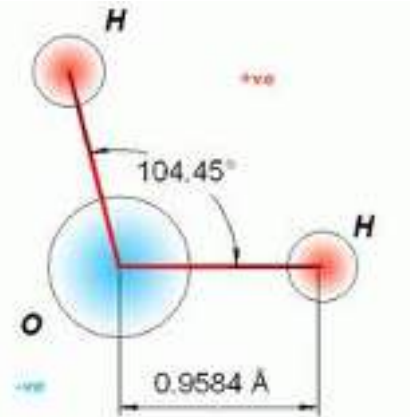
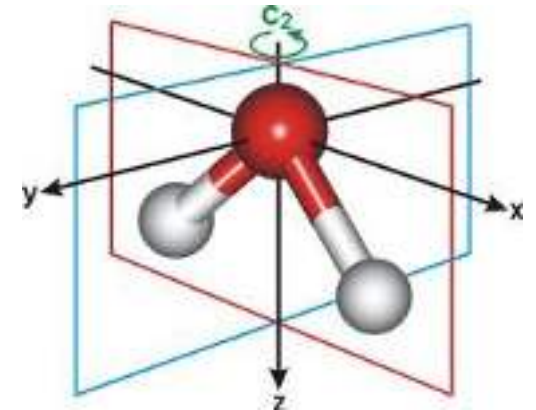
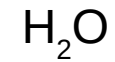
molekula = soubor atomů (vazba)

sumární vzorec (znám hmotnost molekuly)

strukturní vzorec (vazba mezi atomy, topologie)

symetrie molekuly (Euklidovská geometrie)

geometrie molekuly (přesné hodnoty délky vazeb, úhlů,...)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

geometrie molekuly – dle počtu atomů

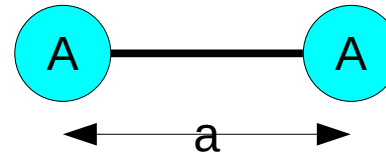
1-atomová (vzácné plyny)

A

He, Ne, Ar, ...

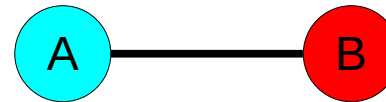
2-atomová

A_2



H_2, Cl_2, \dots

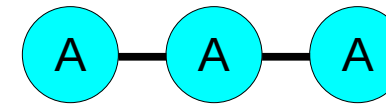
AB



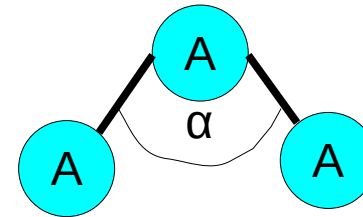
HCl, CO, ...

3-atomová

A_3



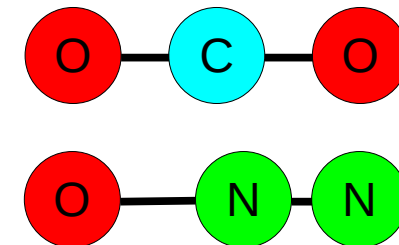
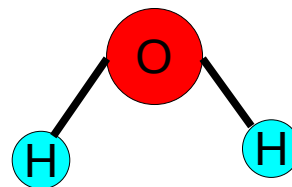
O_3, \dots



A_2B, AB_2

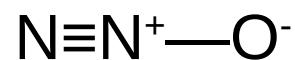
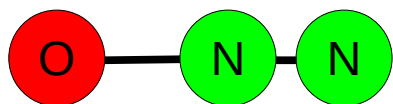
CO_2, N_2O

H_2O



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce



1304

J. Phys. Chem. A 2000, 104, 1304–1310

Electronic Structure Study of the N₂O Isomers Using Post-Hartree–F Functional Theory Calculations

Feng Wang* and Richard D. Harcourt

School of Chemistry, The University of Melbourne, Victoria 3010, Australia

Received: August 24, 1999; In Final Form: November 3, 1999

N₂O Isomers

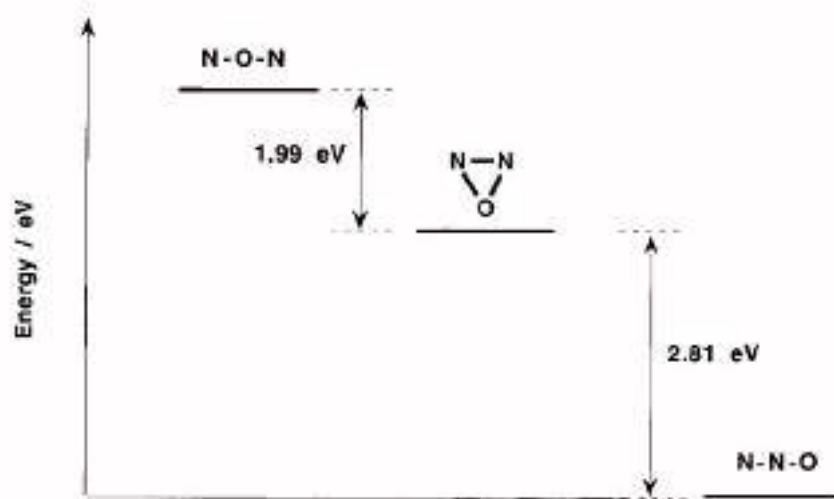


Figure 1. Relative energy diagram for the three isomers of the N₂O based on the CCSD(T)/ANO calculations.

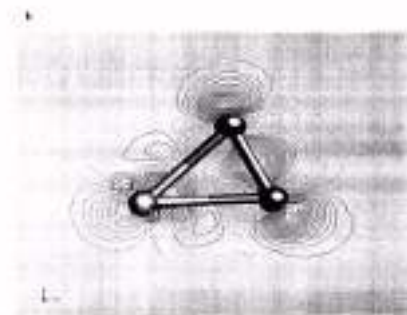
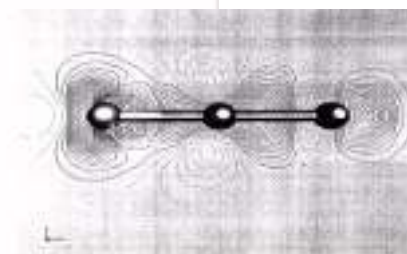
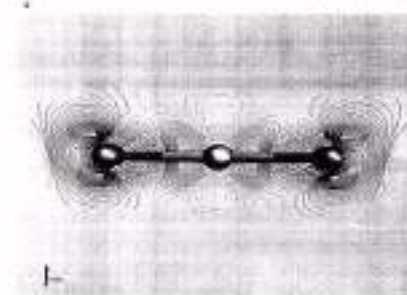


Figure 2 (Continued)

1020

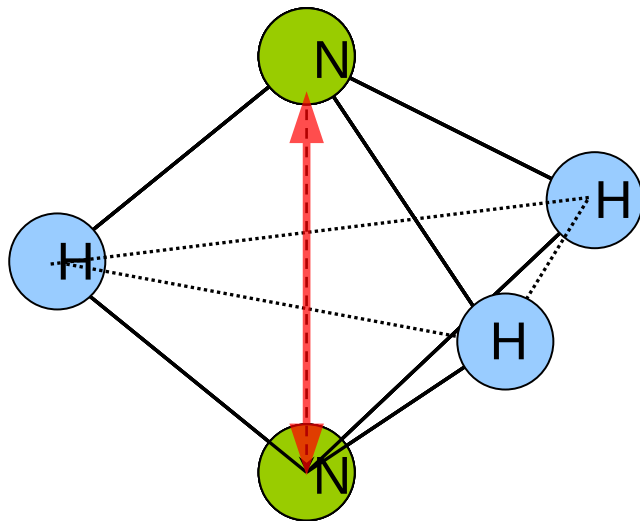
J. Phys. Chem. A, 102, 1020–1021, 1998



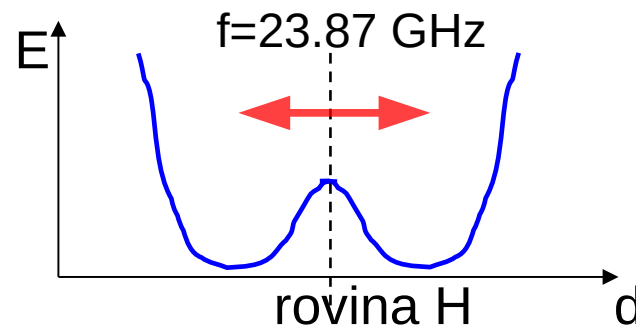
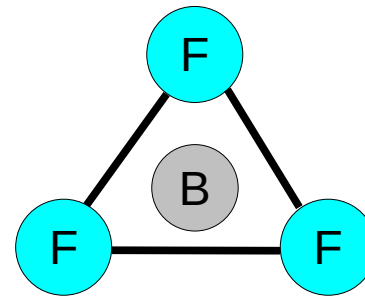
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

4-atomová



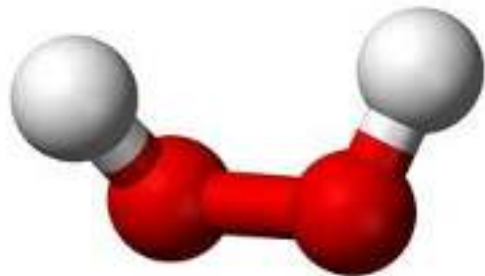
AB_3



BF_3, NH_3



1949, NIST



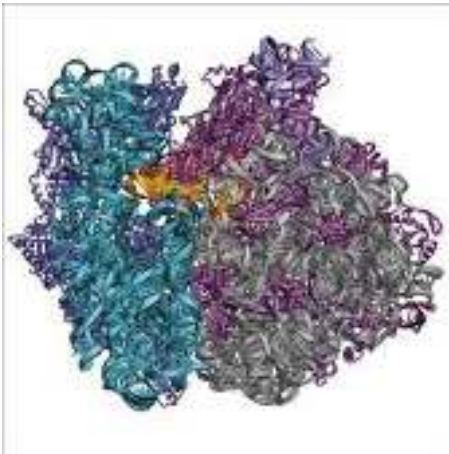
A_2B_2

H_2O_2

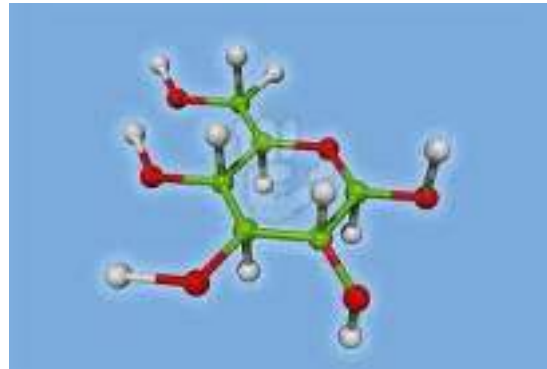
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

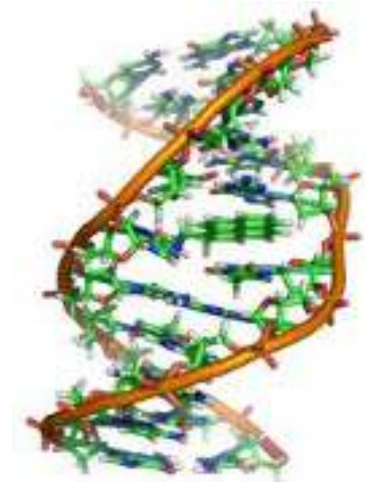
více atomové molekuly (bílkoviny, enzymy, org.kyseliny, cukry,...)



ribozom



glukoza



DNA

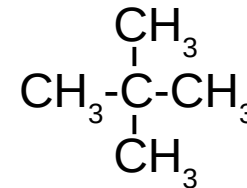
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

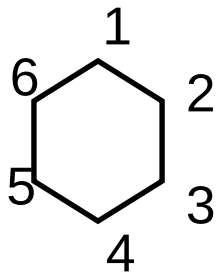
konstituční izomerie – stejný sumární vzorec, liší se strukturní vzorec (pořadí atomů, vazeb)

C_2H_6O – ethylalkohol CH_3-CH_2-OH
dimethylether CH_3-O-CH_3

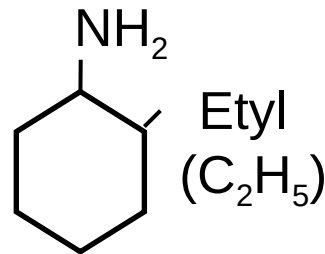
C_5H_{12} – pentan $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
– 2-metylbutan $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$



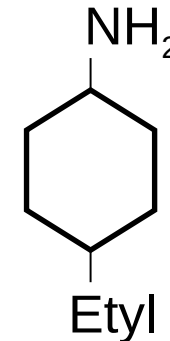
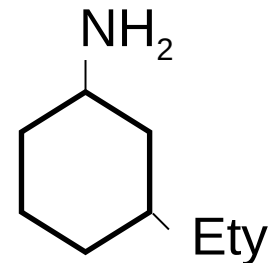
2,2 dimetylpropan



benzen C_6H_6



1-amino 2-etylbenzen

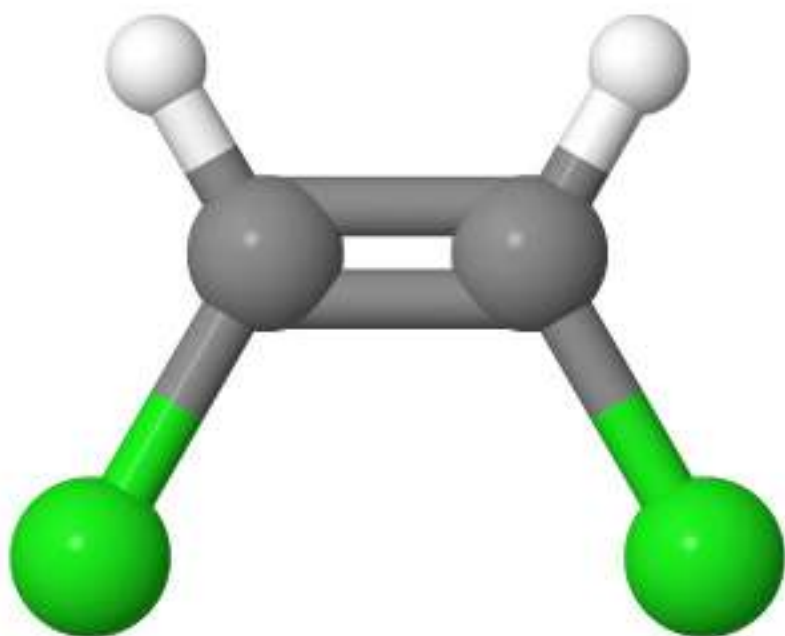


skupinová konstituční izomerie

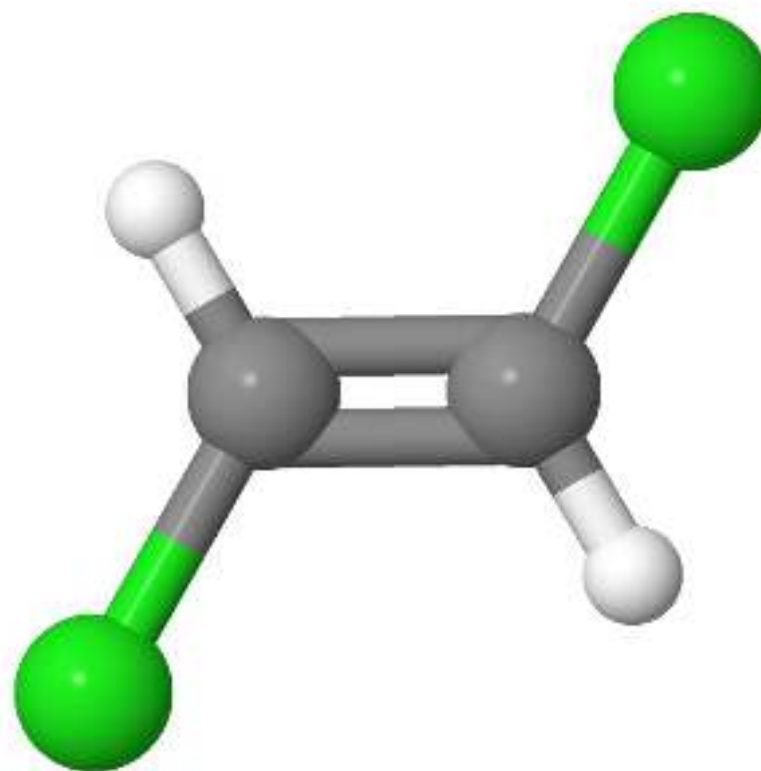
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

stereoizomerie – stejný sumární i strukturní vzorec, liší se uspořádání v prostoru

(například *cis* a *trans* uspořádání)



cis-1,2-chloroethen



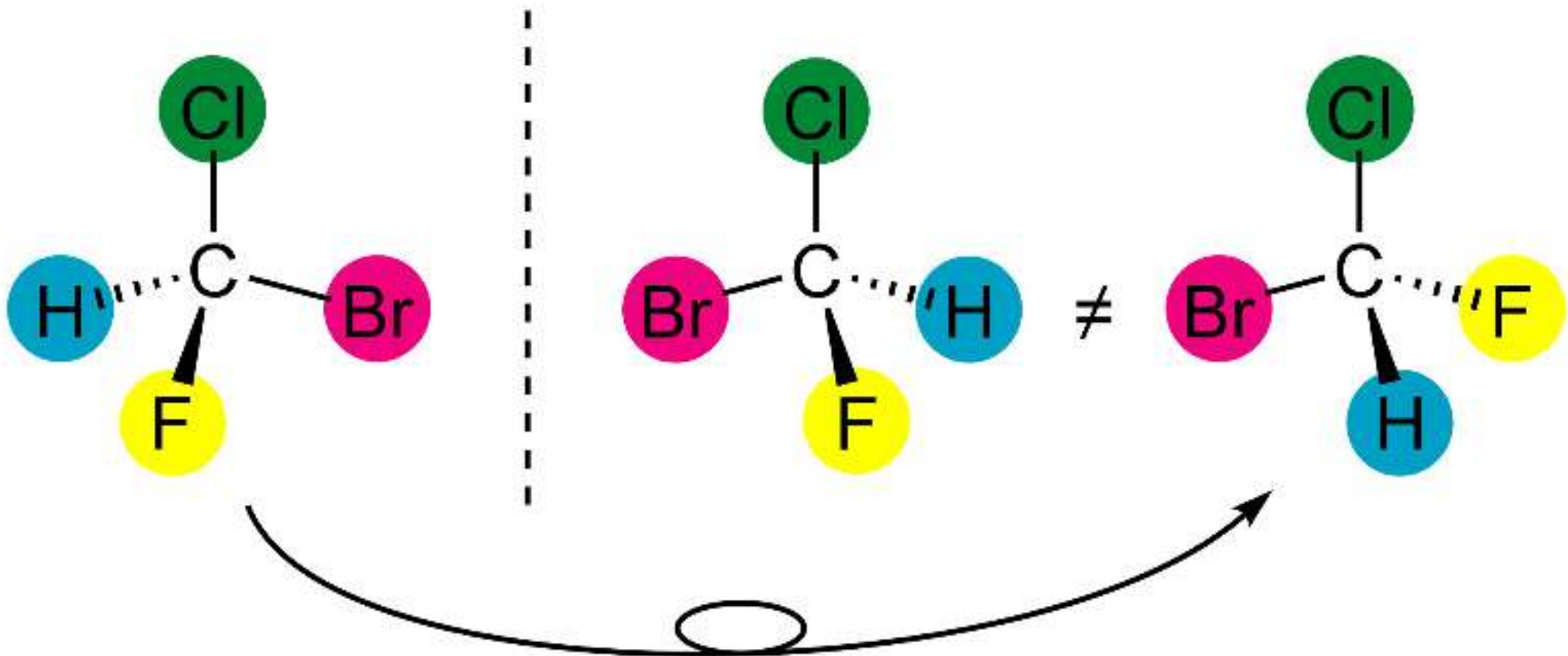
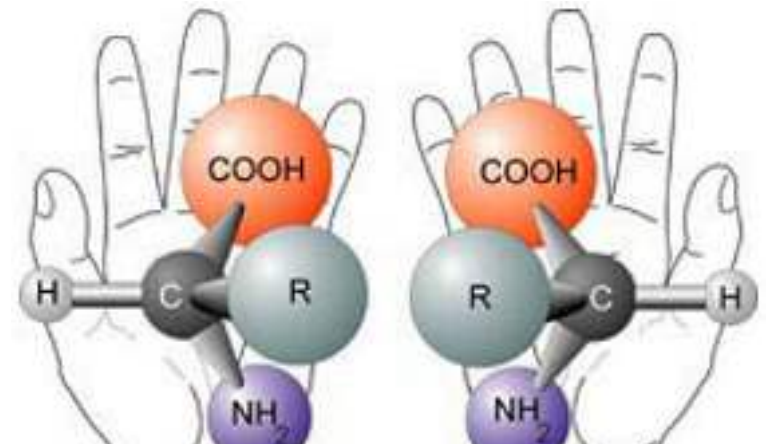
trans-1,2-chloroethen

Izomer	teplota varu, t_v	teplota tání t_t	hustota, d^{15}	dipólový moment, μ
<i>cis</i> -dichlorethen	60 °C	- 80,5 °C	1,29 g.cm ⁻³	6,36.10 ⁻³⁰ C.m
<i>trans</i> -dichlorethen	48 °C	-50,0 °C	1,27 g.cm ⁻³	0,00 C.m

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

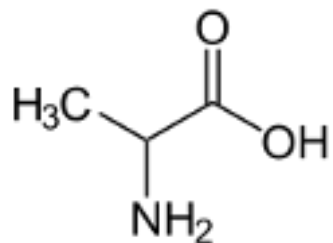
izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita



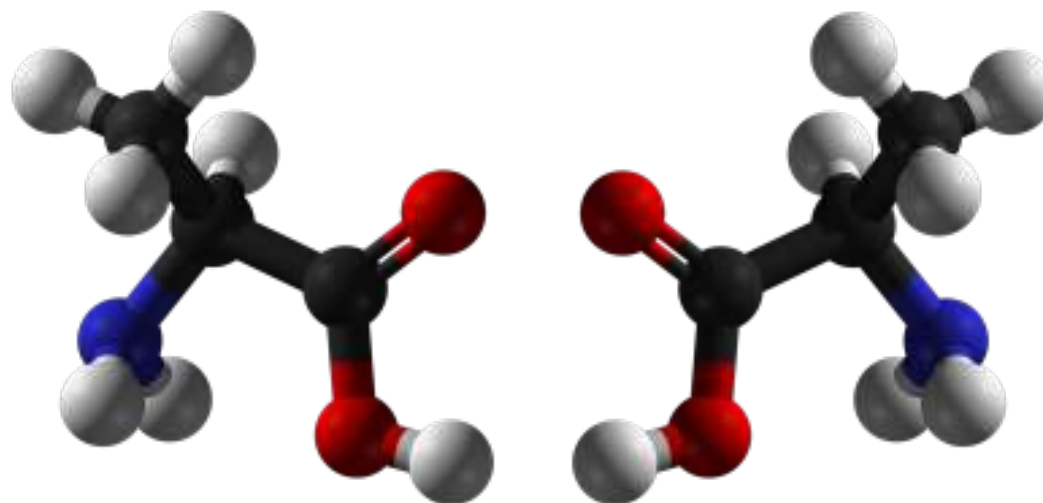
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita



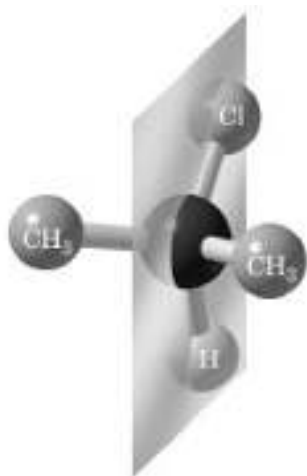
L-alanine



D-alanine

optická aktivita – stáčení roviny polarizovaného světla (sloučenina je *chirální*)

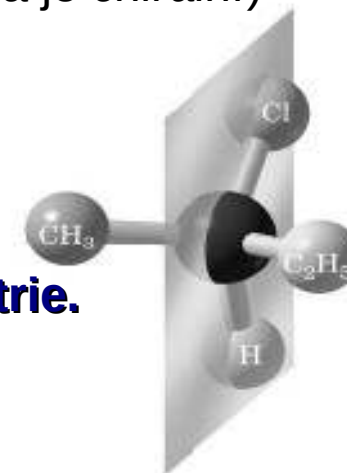
D(R) a L(S) enantiomery
(směs 50:50 není opticky aktivní - racemát)



2-chloropropan

Chirální sloučenina nemá rovinu ani střed symetrie.

(vztah struktury a vlastnosti)



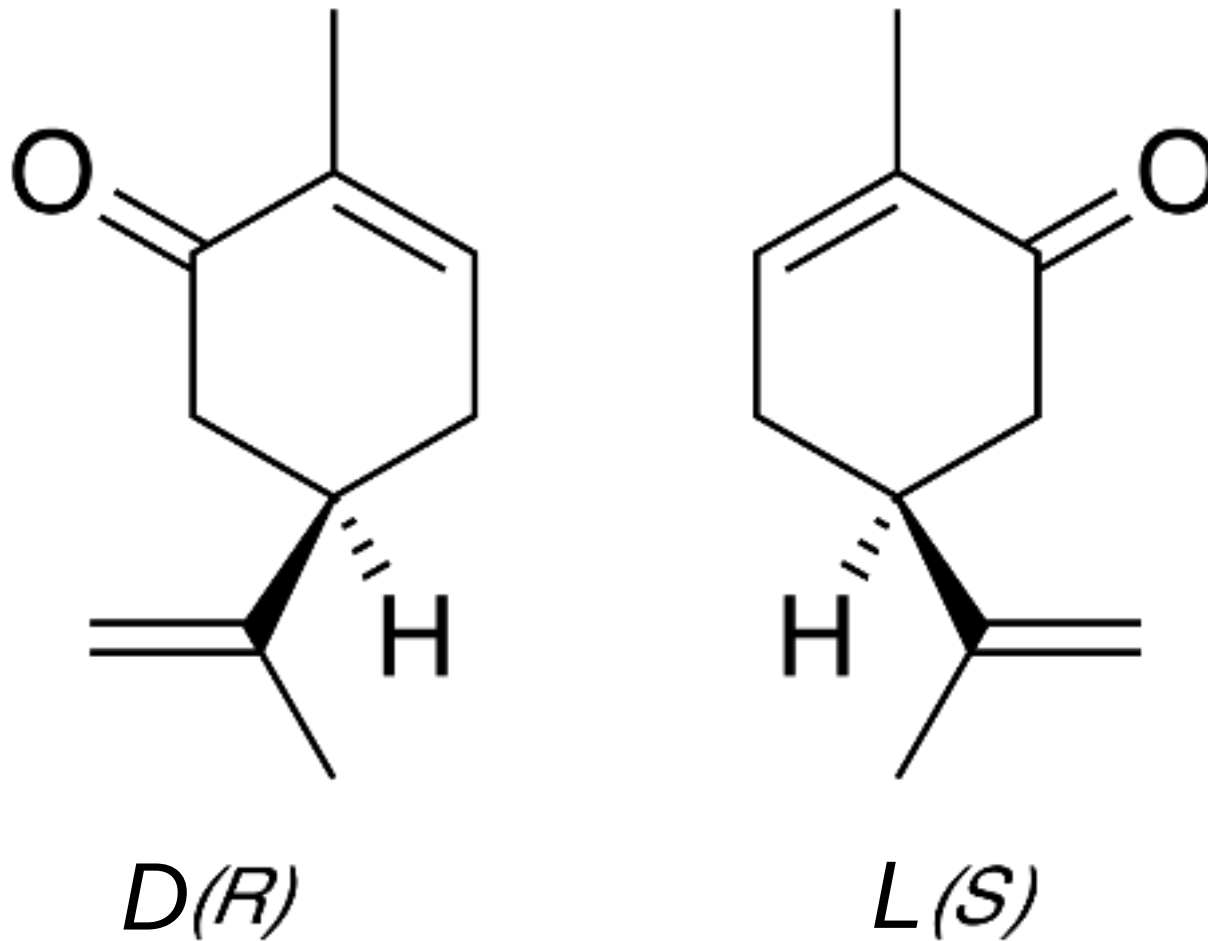
2-chlorbutan

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

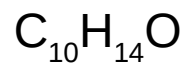
Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita

karvon



kmín



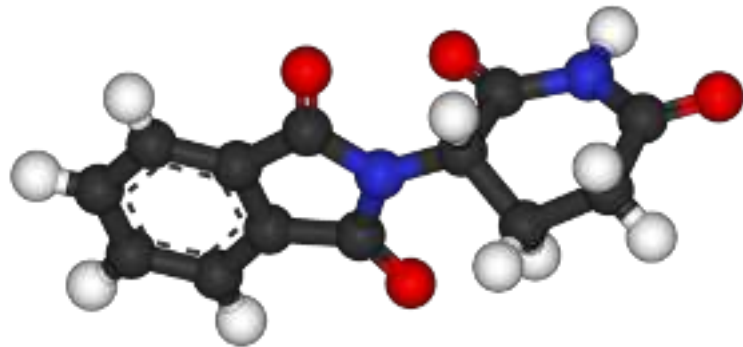
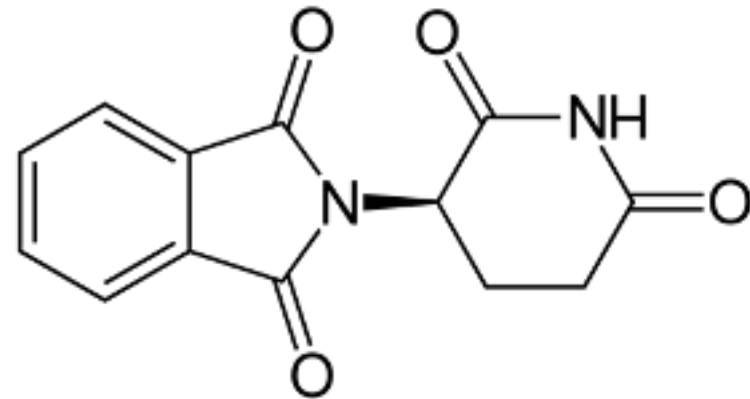
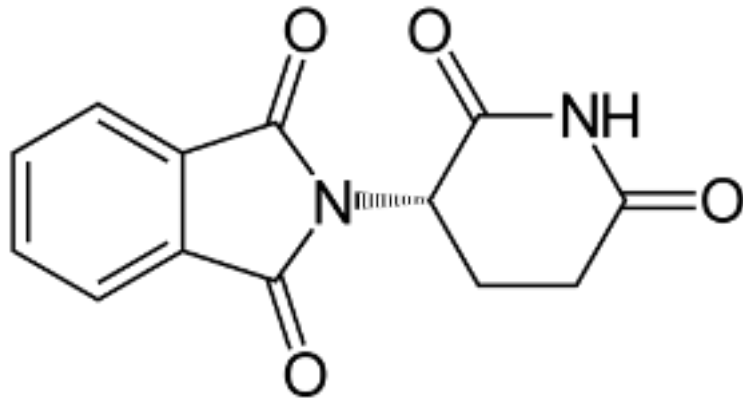
máta

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

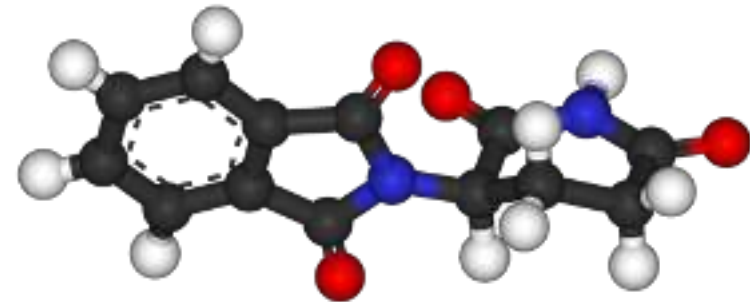
Od molekul k pevné látce

izomerie – enantiomery (pravý/levý), chiralita

thalidomid

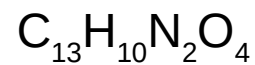


L (S)



D (R)

teratogen



sedativum



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul

prvek symetrie vs operace symetrie

Prvek symetrie		Operace symetrie	
E	celý objekt	E	identita
C_n	osa rotace	C_n	rotace (o úhel $2\pi/n$)
σ	rovina symetrie	σ	zrcadlení
i	střed symetrie	i	inverze
S_n	rotačně-reflexní osa	S_n	nevlastní rotace (složení rotace kolem osy rotace o úhel $2\pi/n$ a zrcadlení v rovině kolmé k této ose)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

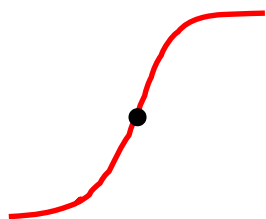
Symetrie molekul

prvky symetrie – osa otáčení (n-četná), rovina zrcadlení, inverze, inverzní osa, identita

prvky symetrie molekul tvoří tzv. **bodovou grupu** (není posunutí, translace)

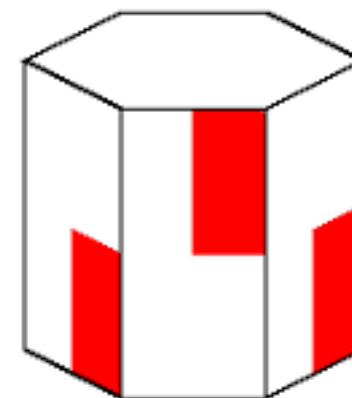
značení (Schönfliesovo):

identita	E
inverze	i
n-četná osa	C_n
rovina zrcadlení	$\sigma_{V,H}$
inverzní osa	S



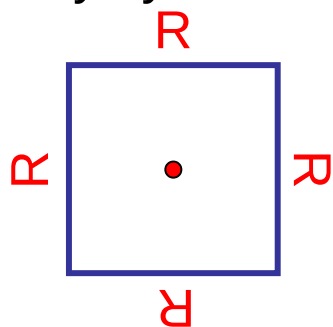
ve 2D: $C_2 = i$

ve 3D: $C_2 \neq i$



$\bar{3} = S_6$ (zrcadlová osa)

prvky symetrie → operace symetrie (bodové ortogonální transformace)



C_4

C_4^3

$C_4^2 = C_2$

$C_4^4 = E$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

grupa – matematické náležitosti:

je definované násobením

1) pro $a, b \in G$, $ab \in G$

2) asociativnost, $(ab)c = a(bc)$

3) jednotkový prvek, $ea = a \quad \forall a \in G$

4) inverzní prvek $a^{-1} \quad \forall a, a^{-1}a = e$

provedu postupně

vyhovuje

E

provedu zpět

grupy se značí ... konvence

(Schoenfliesova, mezinárodní symbolika)

n-četná osa otáčení grupa C_n

navíc rovina C_{nv}

horizontální rovina C_{nh}

4

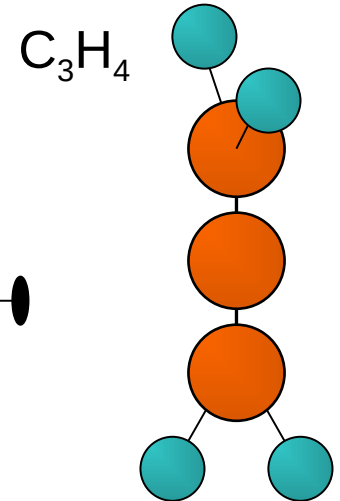
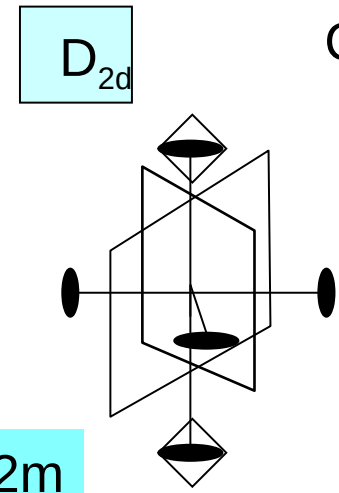
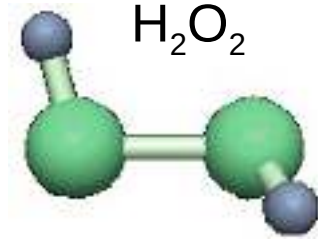
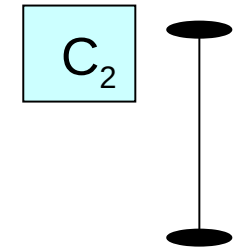
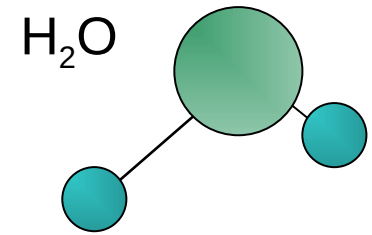
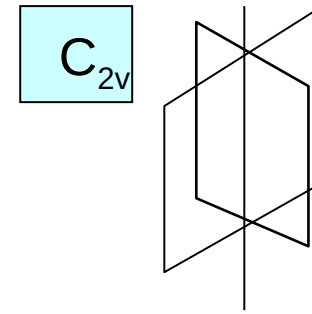
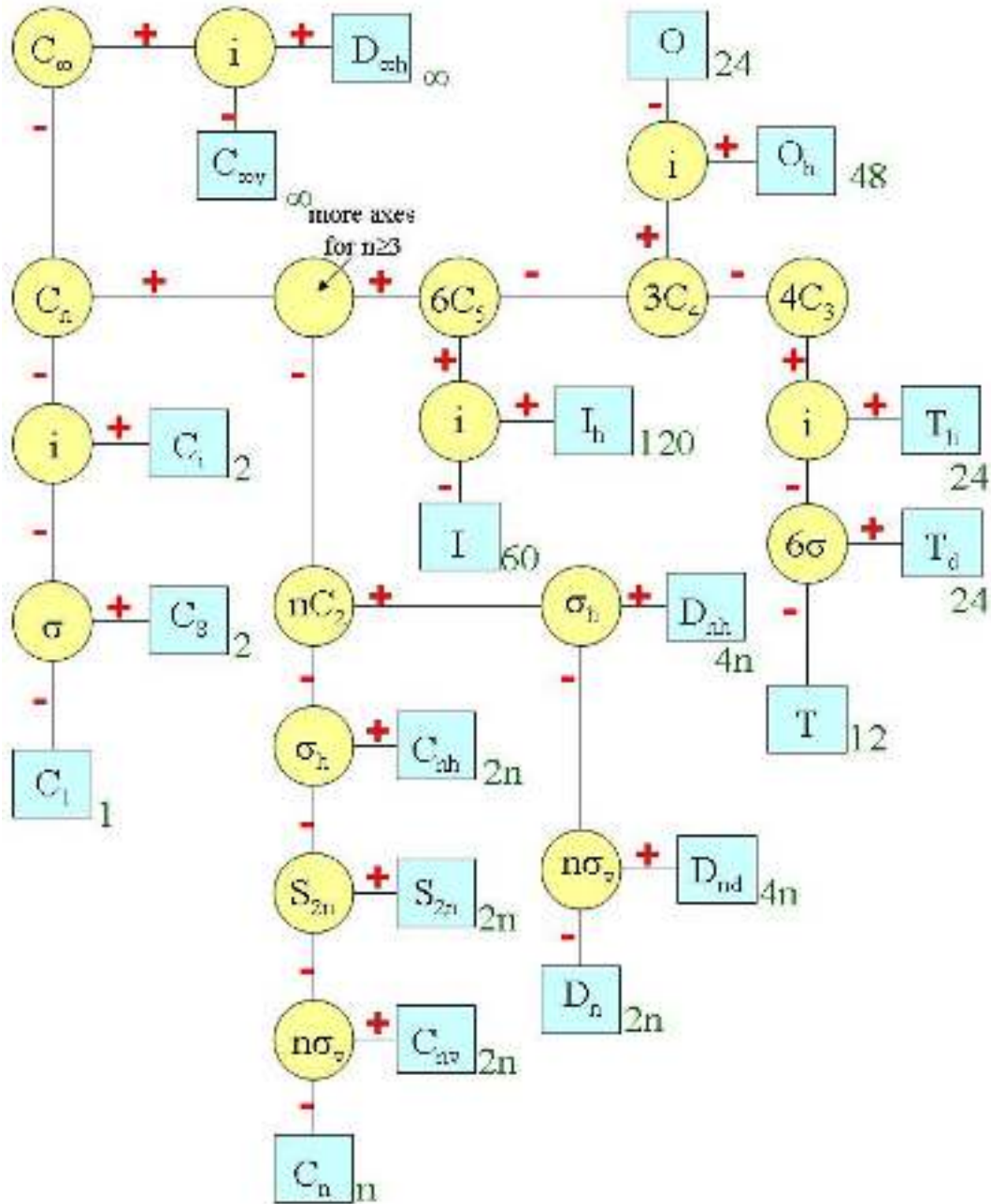
4mm (rovina // s osou otáčení)

6/m (rovina kolmá na osu otáčení)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul ve 3D



-42m

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

operace symetrie → maticové vyjádření

$$\begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} \\ O_{21} & O_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

$$C_4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$C_4 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} & \sin \frac{\pi}{2} \\ -\sin \frac{\pi}{2} & \cos \frac{\pi}{2} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} C_4 \cdot C_4 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = C_2(i) \end{aligned}$$

$$C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 \cdot C_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = E$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

Symetrie molekul ve 3D

Bodová grupa molekuly	Prvky symetrie nebo tvar molekuly
C_1	E
C_i	i
C_s	σ
C_n	C_n
C_{nv}	$C_n + n\sigma_v$
C_{nh}	$C_n + \sigma_h$
D_n	$C_n + nC_2$ (kolmých na C_n)
D_{nh}	$C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) + $n\sigma_v + \sigma_h$
D_{nd}	$C_n + nC_2$ (kolmých na C_n) + $n\sigma_d$
T_d	tetraedr
O_h	oktaedr nebo krychle
R_h	koule

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

“rozlehlé” systémy – izotropie vs. anizotropie

symetrie ↓

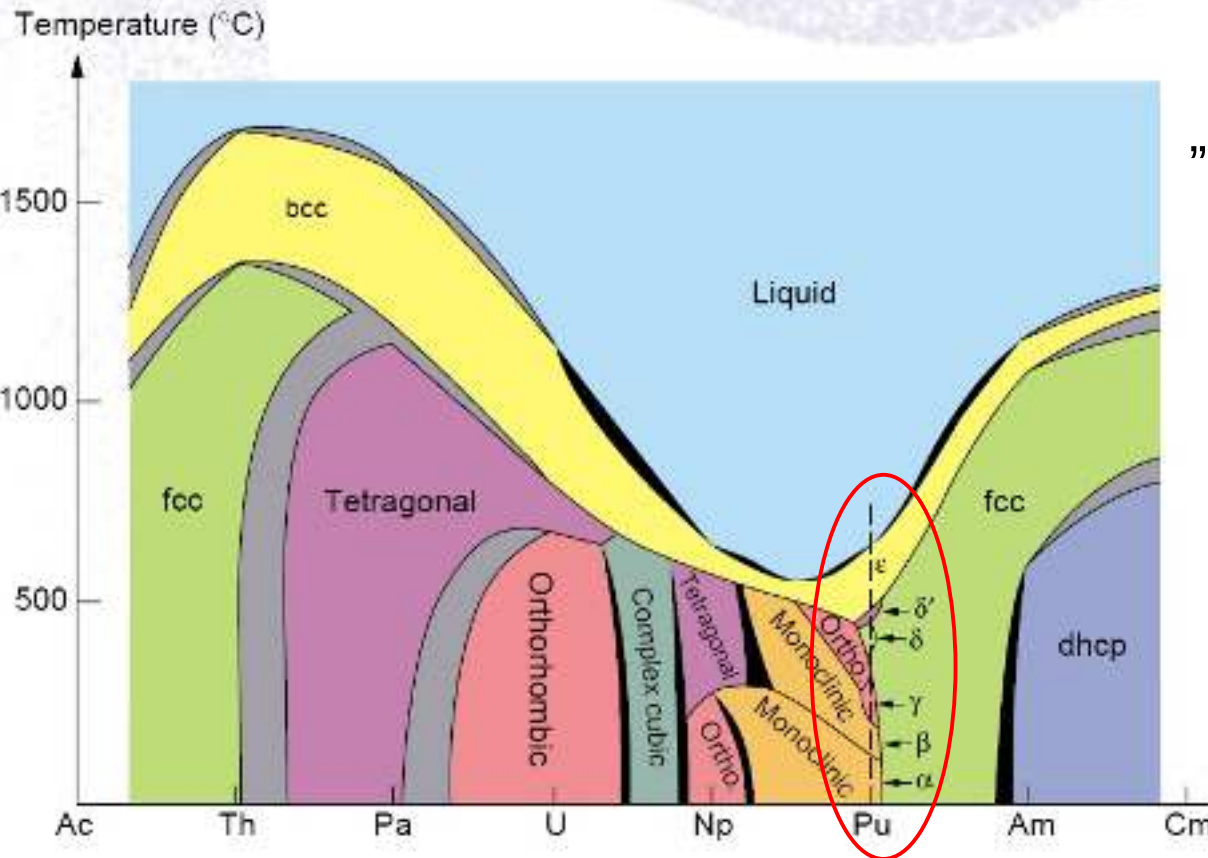
uspořádání ↑

(vznik molekul,...)



Pierre Curie

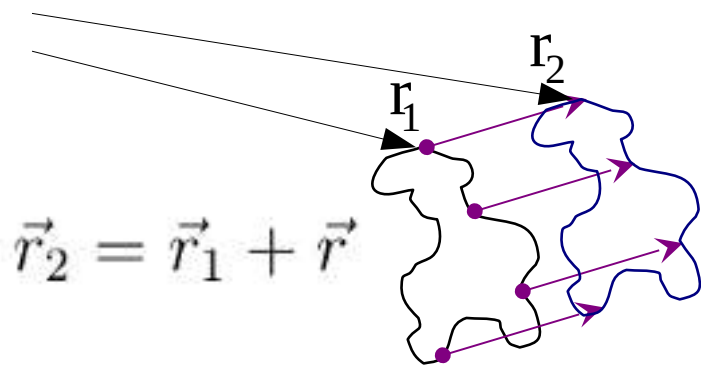
„Je to dissymetrie, která vytváří jevy“.



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

vnitřní stuktura systému – popsána korelační funkcí



$$B(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \int (n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_1 + \vec{r}) - \bar{n}^2) d^3\vec{r}_1$$

kapalina:
$$B(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Omega} \int (n(\vec{r}_1, t_1)n(\vec{r}_1 + \vec{r}, t_1 + t) - \bar{n}^2) d^3\vec{r}_1$$
$$n(\vec{r}, t) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

neuspořádané systémy (kapaliny, plyny, “nekrystaly”): $B(\vec{r}) = B(r)$ **izotropie**

uspořádané systémy (“krystaly”):

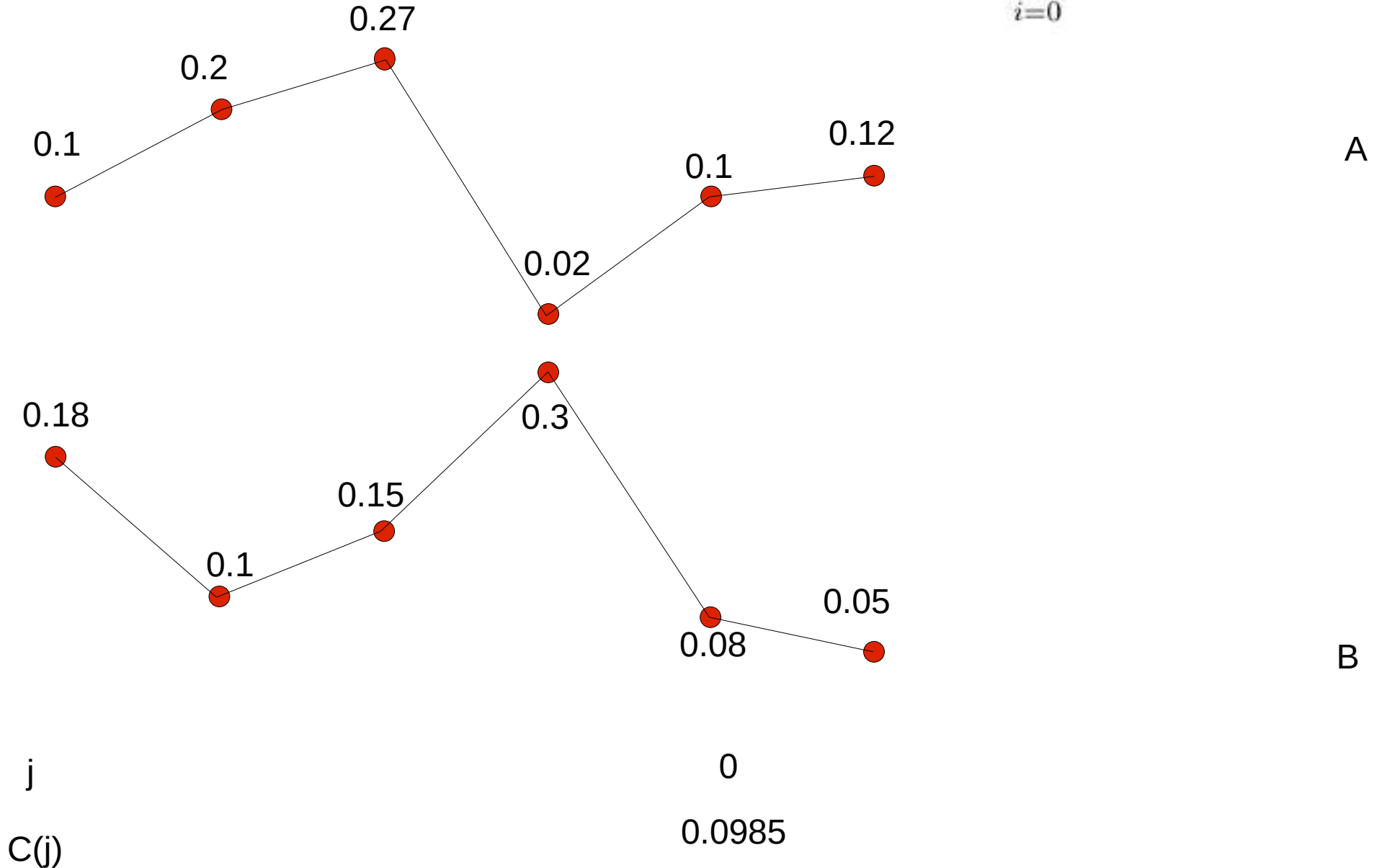
anizotropie

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

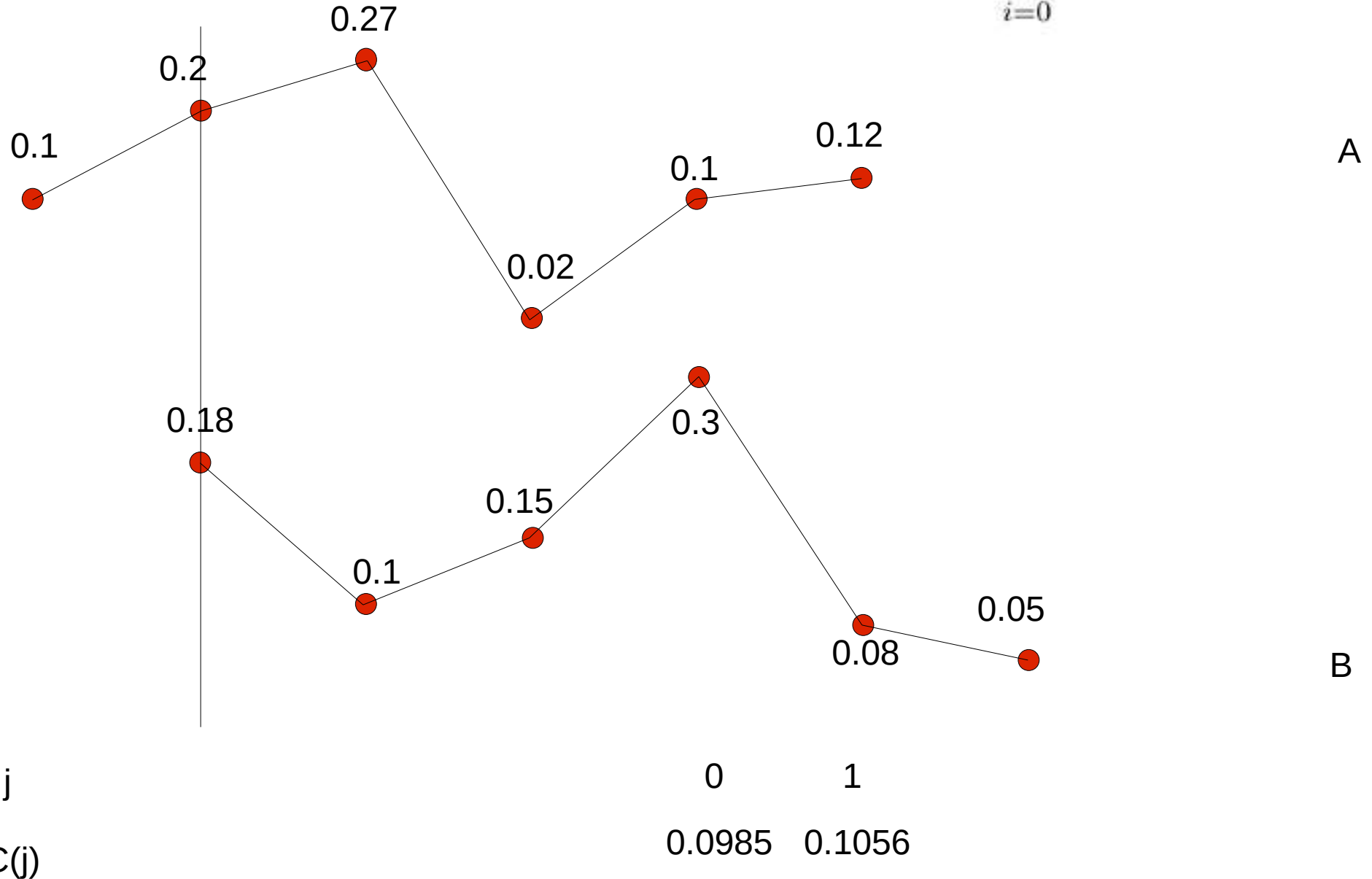


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

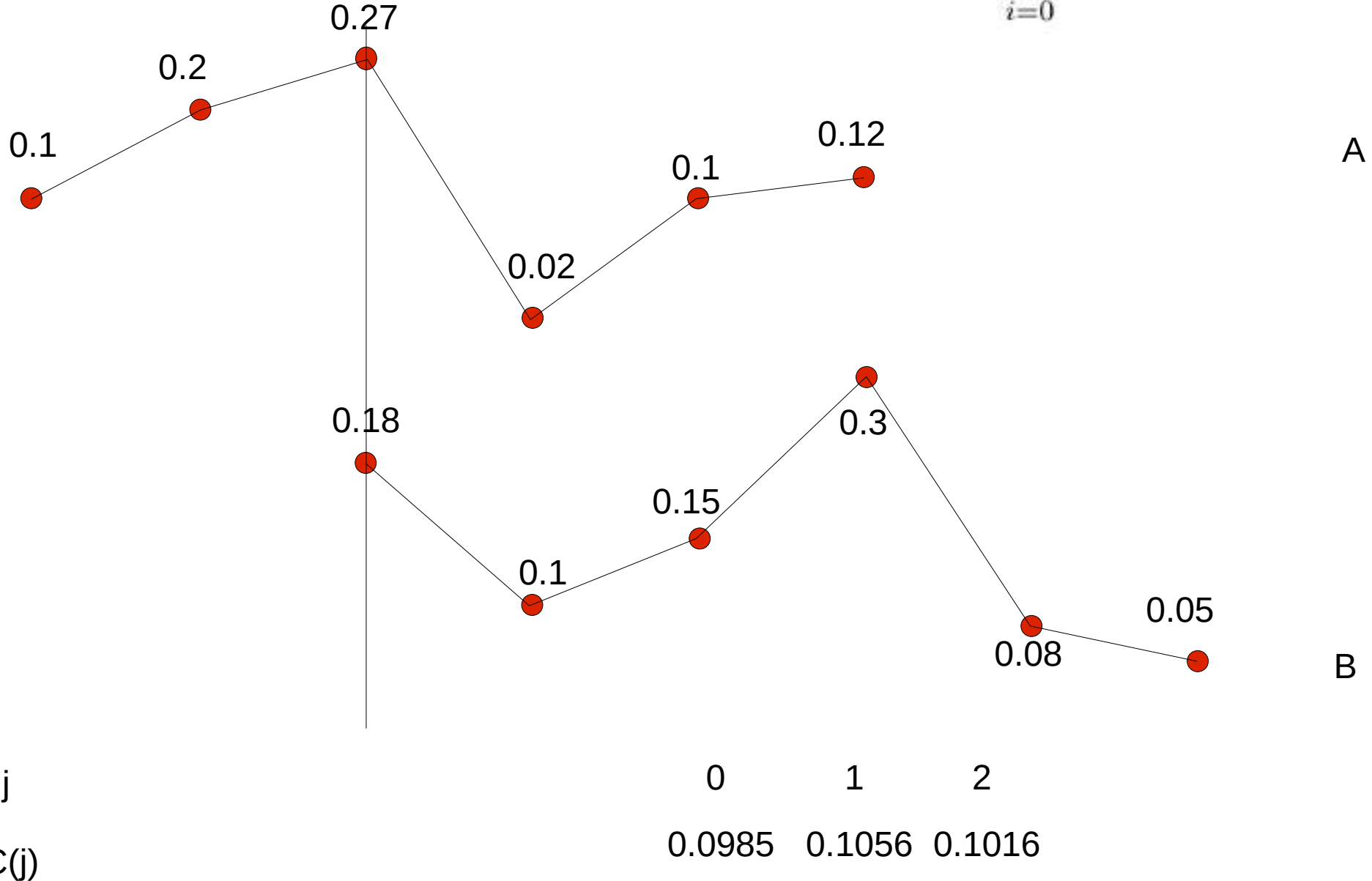


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

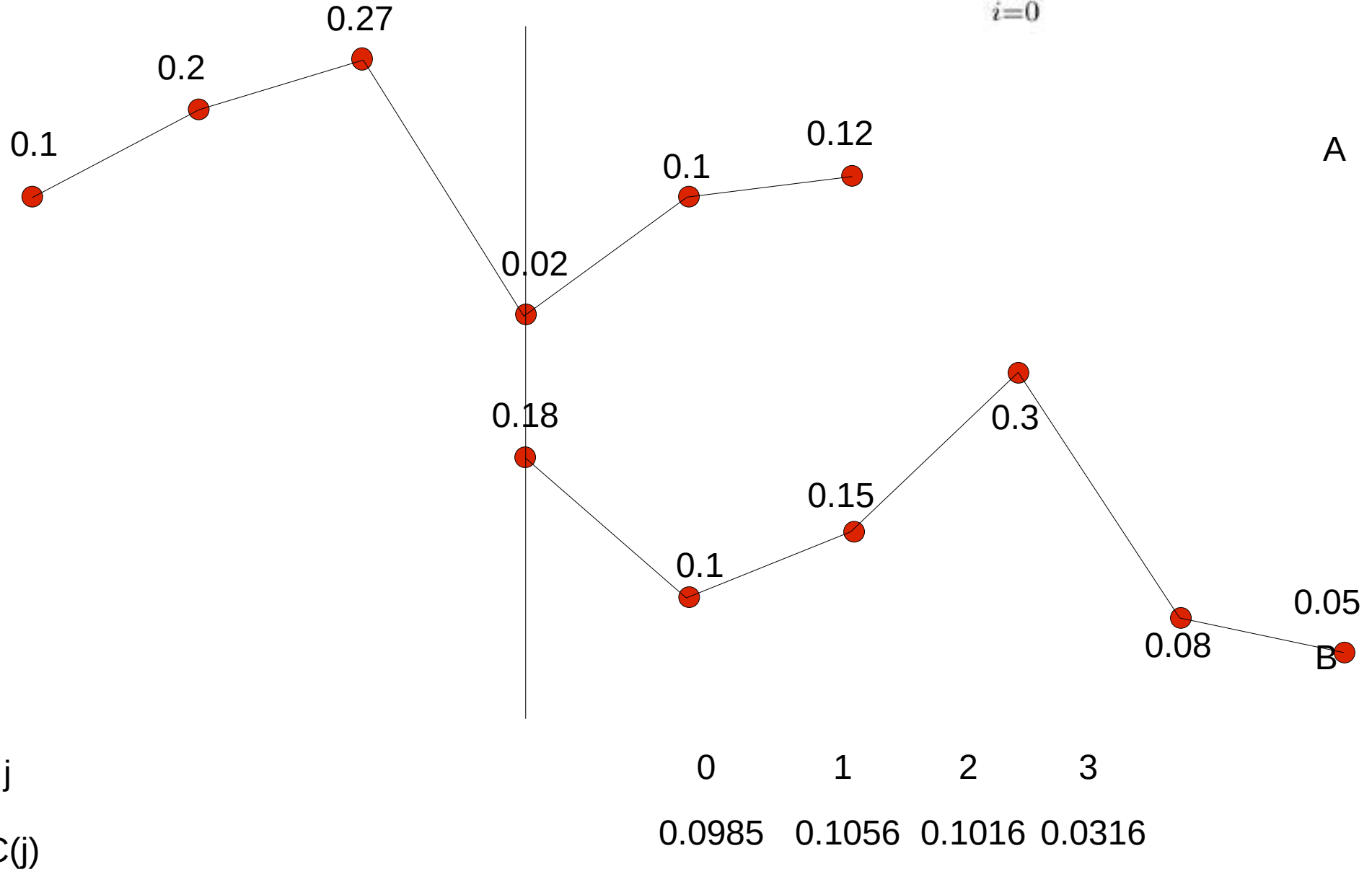


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

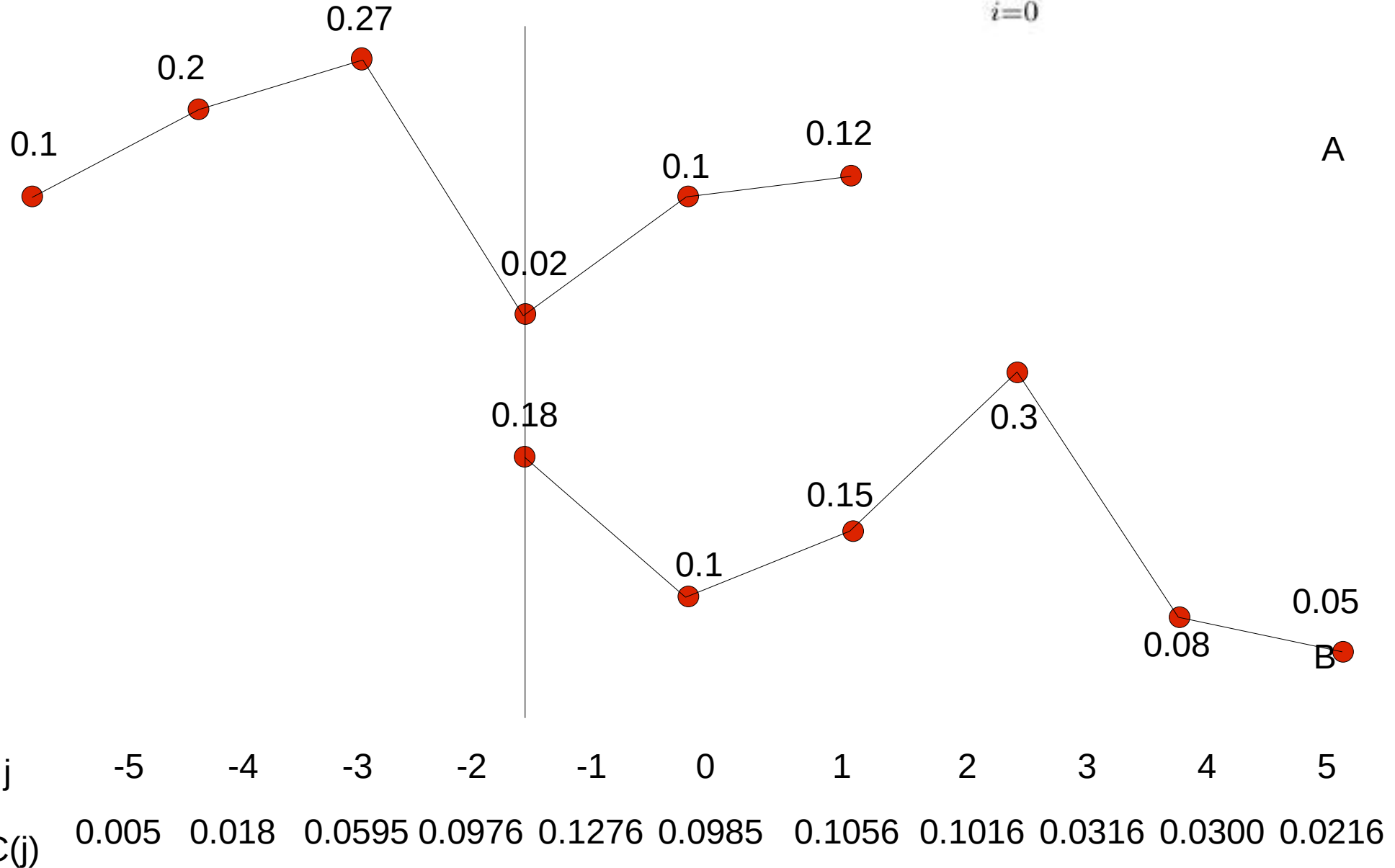


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

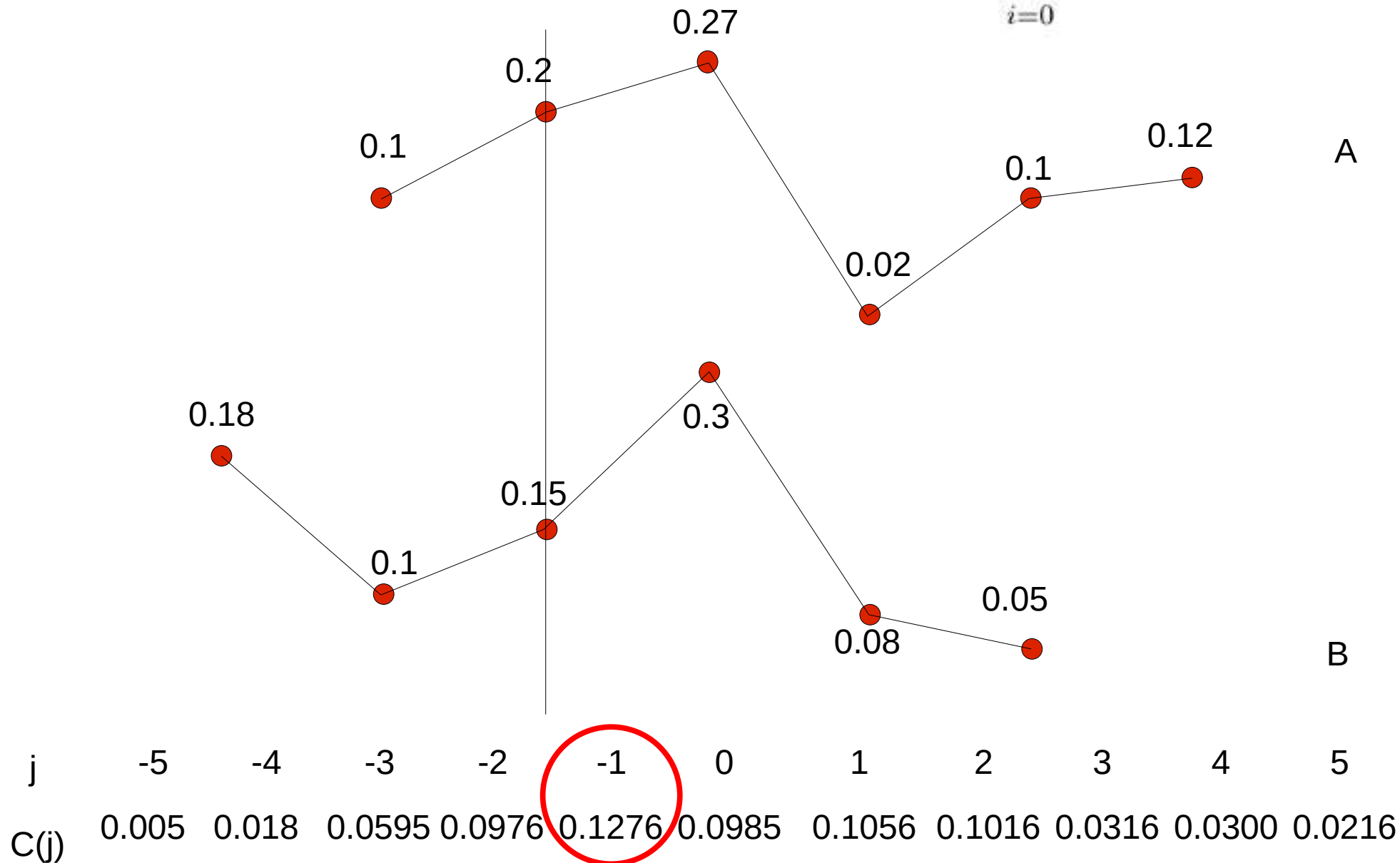


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

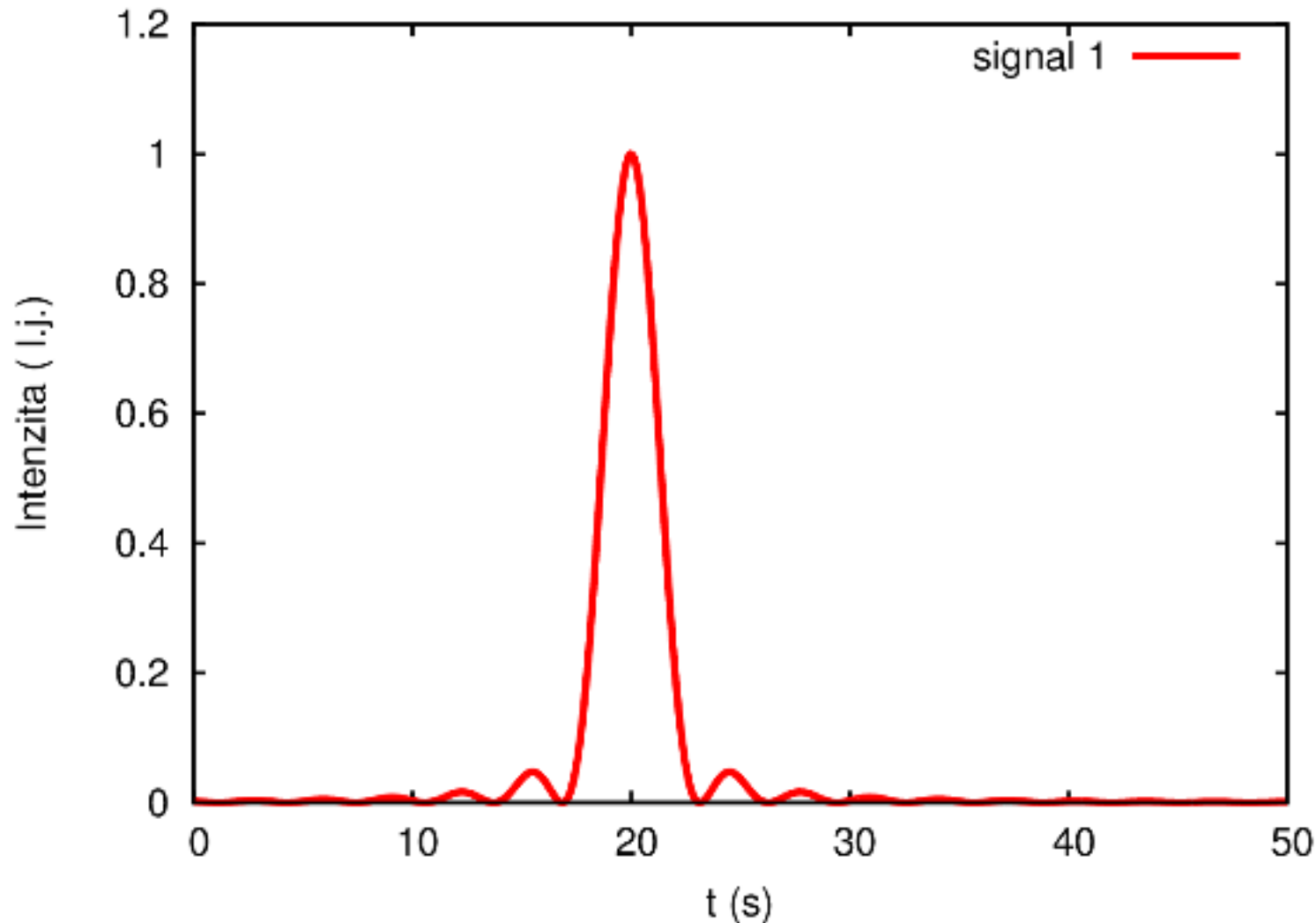


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

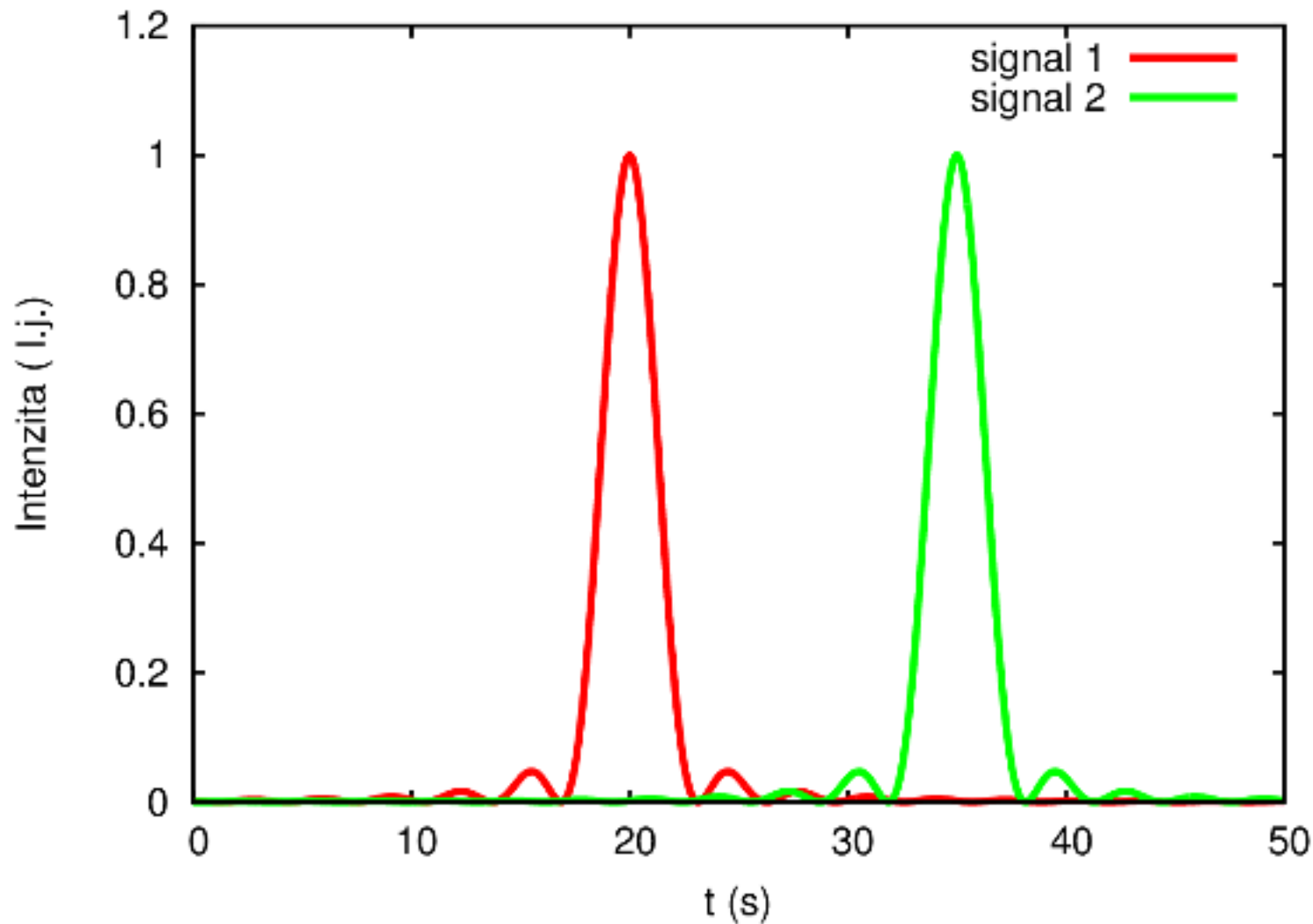


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$

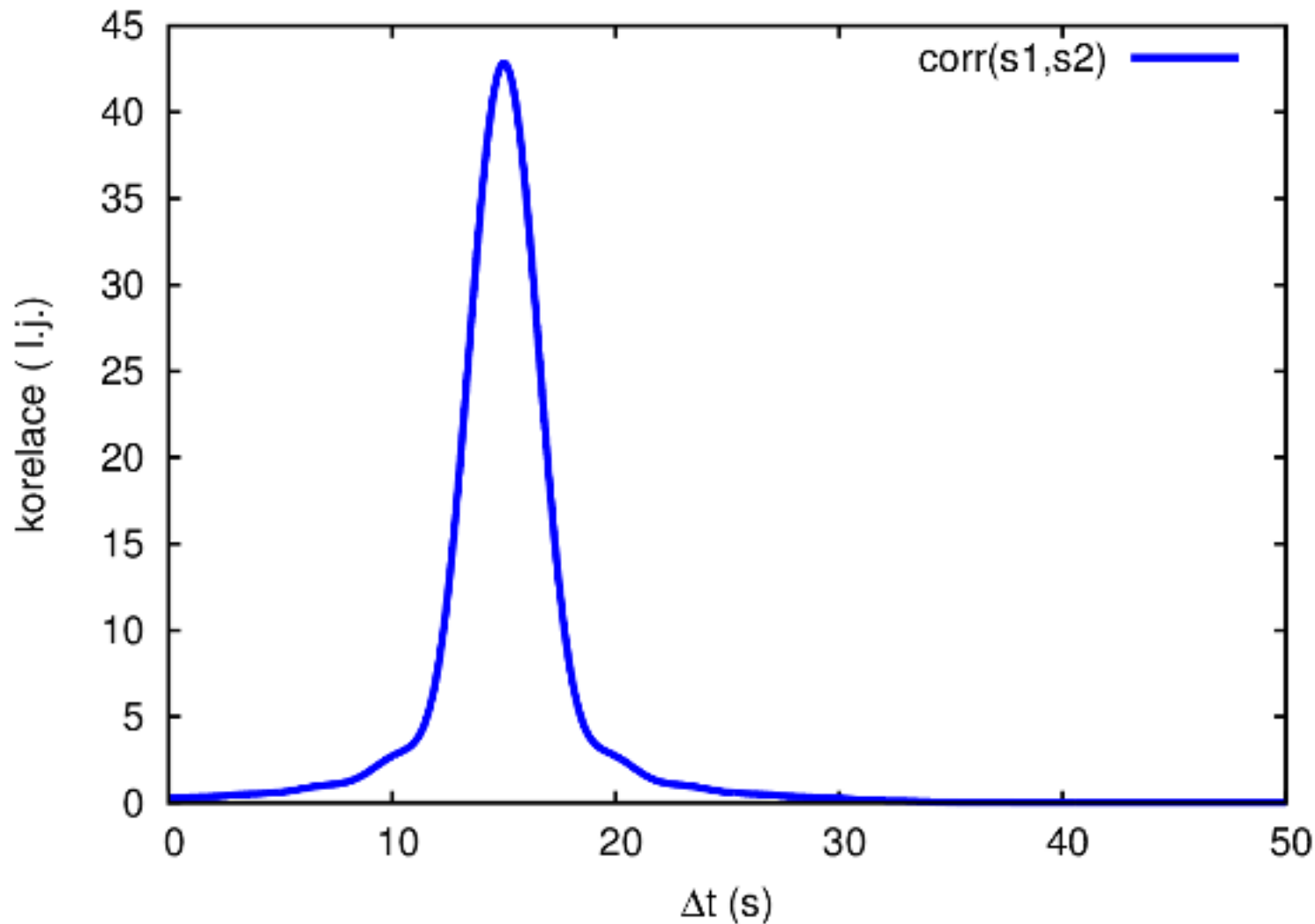


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

korelační funkce

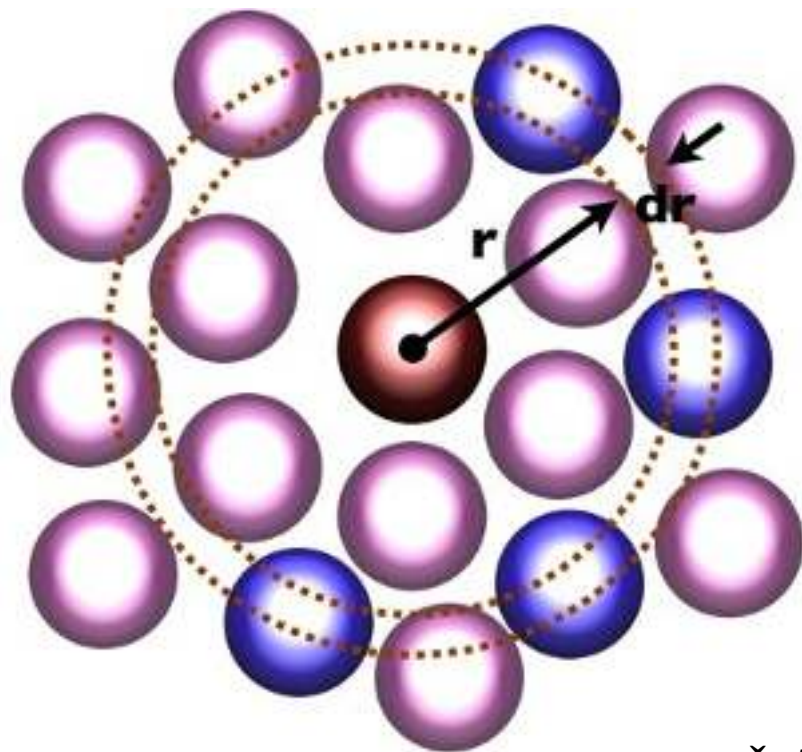
$$C(j) = \sum_{i=0}^{N-1-j} A(i+j)B(i)$$



pozor na falešné korelace!!!

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce



počet částic v kulové vrstvě tloušťky dr

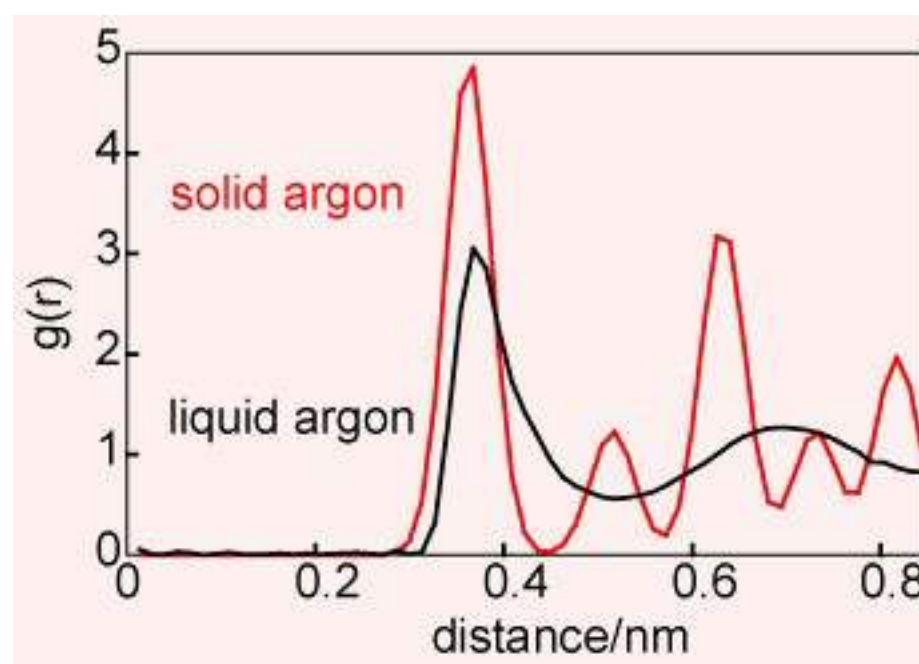
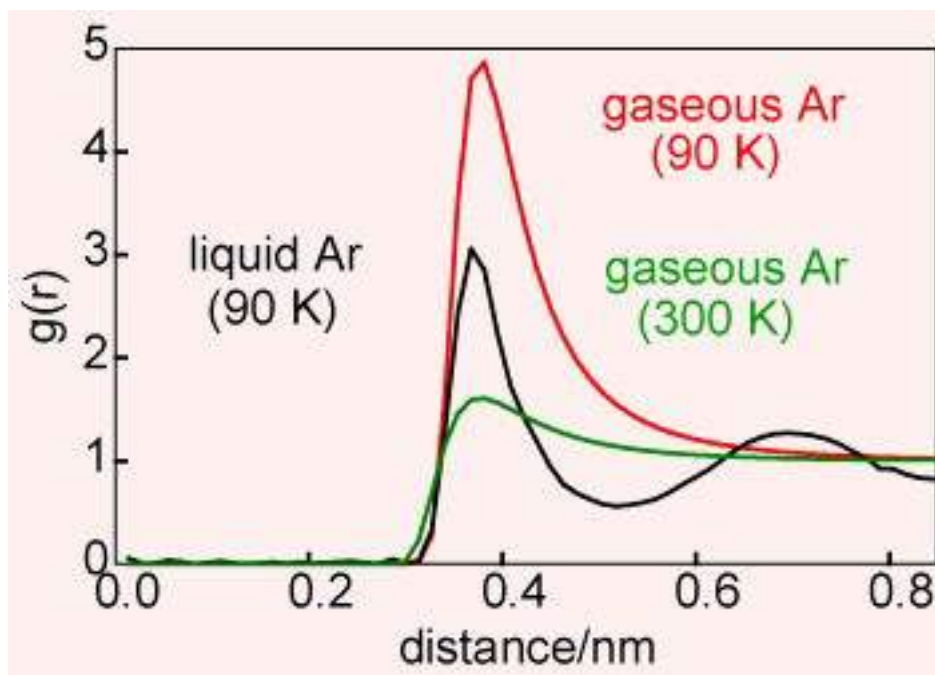
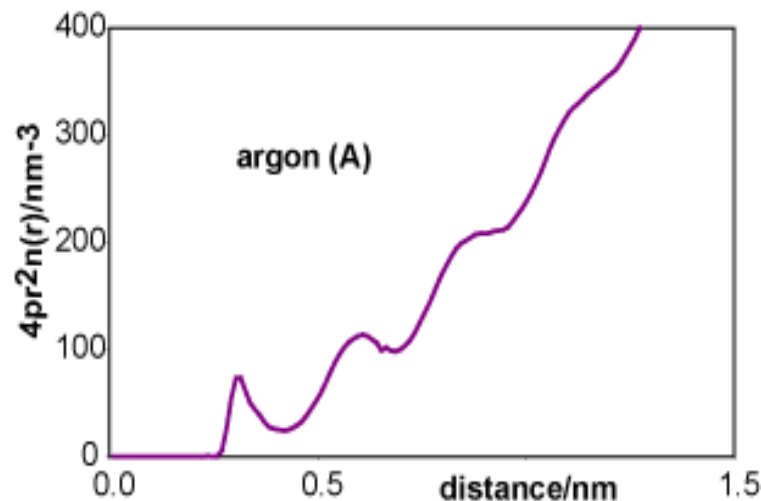
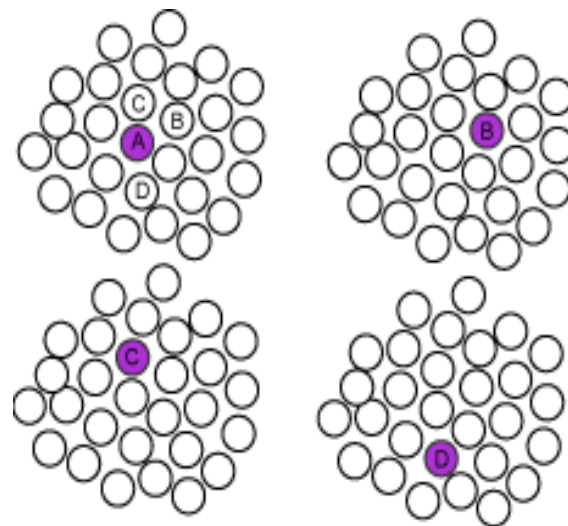
$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho} \frac{1}{4\pi r^2 dr}$$

radiální distribuční funkce

objemová hustota částic (N/V)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

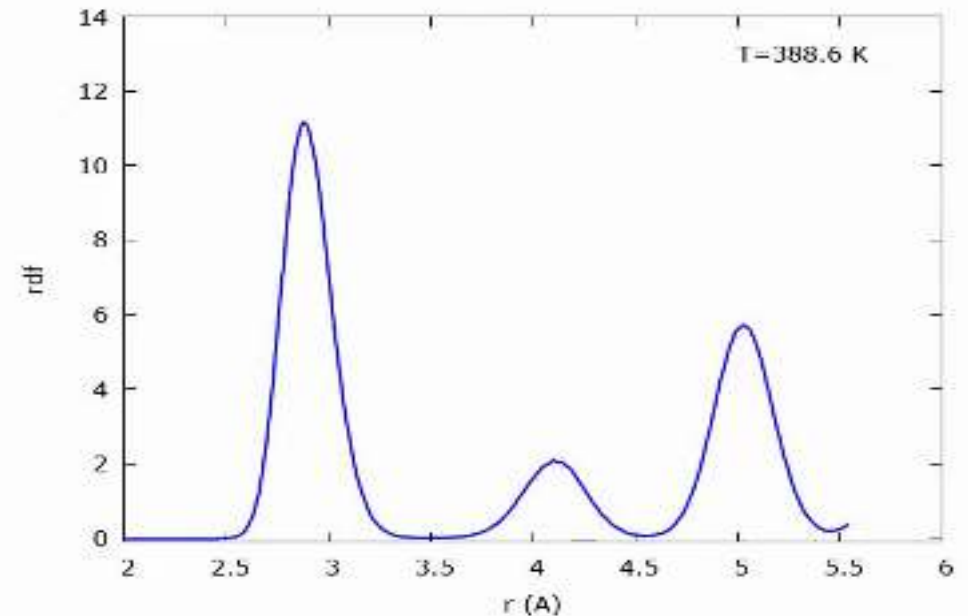
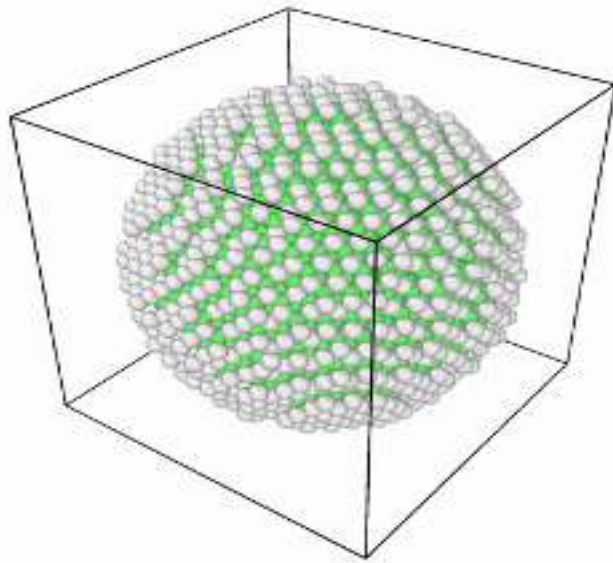


$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho} \frac{1}{4\pi r^2 dr}$$

radiální distribuční funkce

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Od molekul k pevné látce

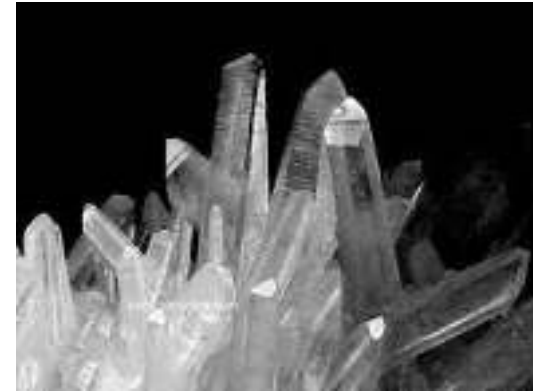


$$J(r) = 4\pi r^2 n_r(r)$$

radiální distribuční funkce

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie

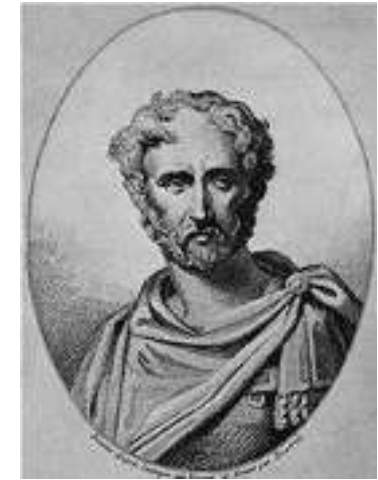


Krystaly křemene z různých míst na světě

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie

kristallos - led



Gaius Plinius Secundus
(zvaný Starší)
(23.-79.n.l.)

Symetrie – Pythagóras z Rhégia
(základní vlastnost krystalické látky)



Zákon rovinných ploch



Naturalis historia

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



Georg Bauer Agricola
(1494 - 1555)

De Re Metallica Libri XII – základy mineralogie (nerosty popisovány podle barvy, hmotnosti, lesku, chuti, průzračnosti a vnějšího vzhledu)



Johann Kepler
(1571-1630)

Strena seu de nive sexangula
(Novoroční dárek čili o hexagonálním sněhu, 1611)

nejtěsnější uspořádání koulí, koordinační číslo, neměnnost úhlů rovin a hran sněhových vloček, stavba vloček z kulových částic vody

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



Niels Stensen
(1638-1686)

zákon o stálosti úhlů

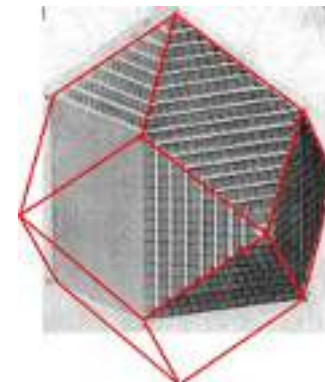


René J. Haüy
(1743-1822)

různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou



elementární (základní) buňka



Rhombicuboctahedron



Pentagon-dodecahedron

"Jak krystal vzniká nevíme. Jeho růst je však zcela pochopitelný. Neprobíhá zevnitř jako u rostlin, ale tím způsobem, že se na jeho vnější stěny ukládají jemné částice přinášené z vnějšku kapalinou."

Translační symetrie

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Trocha historie



J.F.C. Hessel
(1796-1872)

vnější symetrie jakéhokoliv krystalu musí odpovídat jedné z **32** oddělení (**tříd**) **symetrie** (bodové grupy krystalu)



Auguste Bravais
(1811-1863)

14 typů prostorových mříží



J.Š. Fjodorov
(1853-1919)



A. Schoenflies
(1853-1928)

230 způsobů “uložení” atomů v prostorové mřížce (prostorových grup)

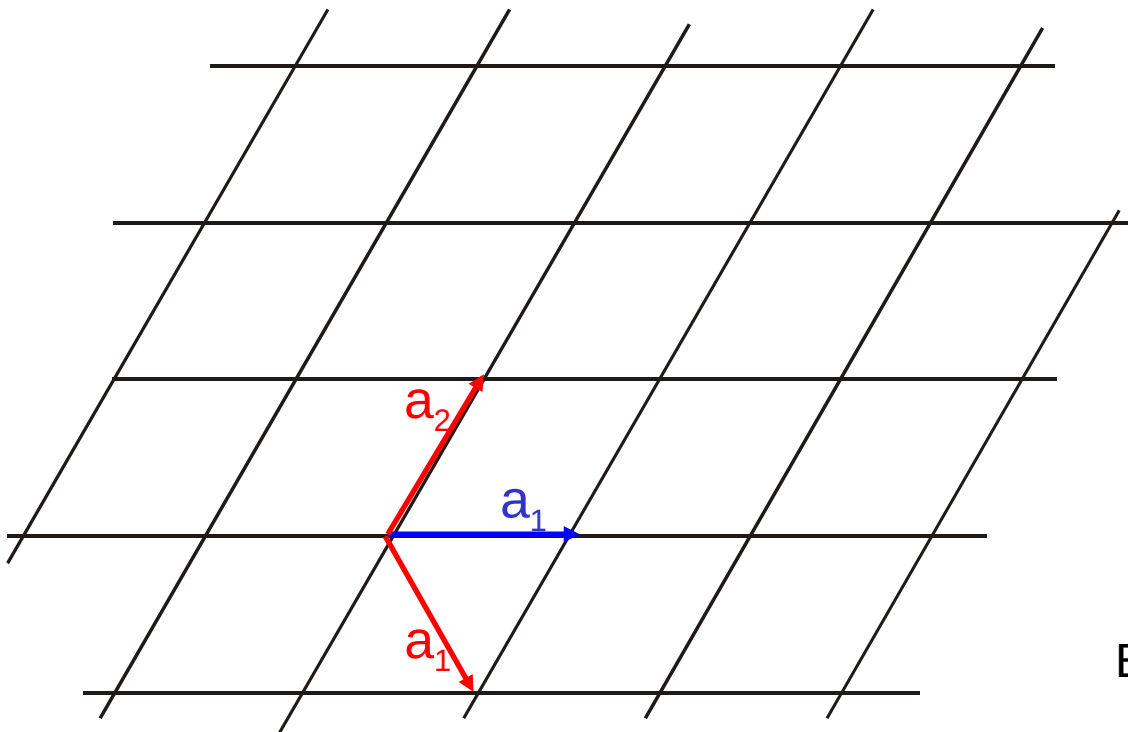
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie krystalů

periodické opakování základní buňky/mřížky

struktura = mříž + hmotná báze

mřížový bod $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + \dots + n_m \vec{a}_m$



D	m	
3	3	... reálný krystal
3	2	... tenká vrstva
3	1	... kvantový drát, polymer
2	2	... 2D krystalografie
1	1	... 1D krystalografie
>3		... kvazikrystaly
3	>3	... nesouměřitelné struktury

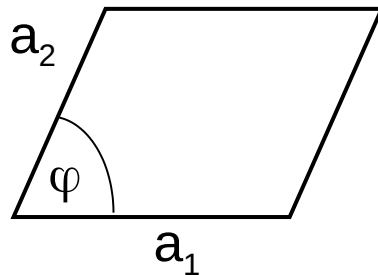
Bodová symetrie prázdné mřížky určuje
krystalografickou soustavu

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a_1 \neq a_2$$

φ obecný



prvky symetrie: $E, i \equiv C_2$

grupa symetrie: C_i

monoklinická mřížka

$$a_1 \neq a_2$$
$$\varphi = 90^\circ$$



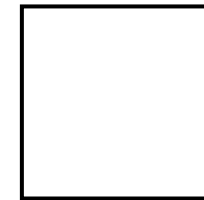
prvky symetrie: $E, i,$

$$\sigma_x, \sigma_y$$

grupa symetrie: C_{2v}

pravoúhlá mřížka

$$a_1 = a_2$$
$$\varphi = 90^\circ$$



prvky symetrie: $E, i, C_4,$

$$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_d, \sigma_{d'}$$

grupa symetrie: C_{4v}

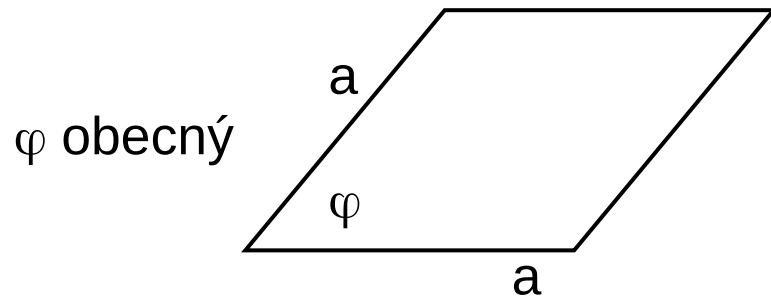
čtvercová mřížka

mřížky jsou primitivní P

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

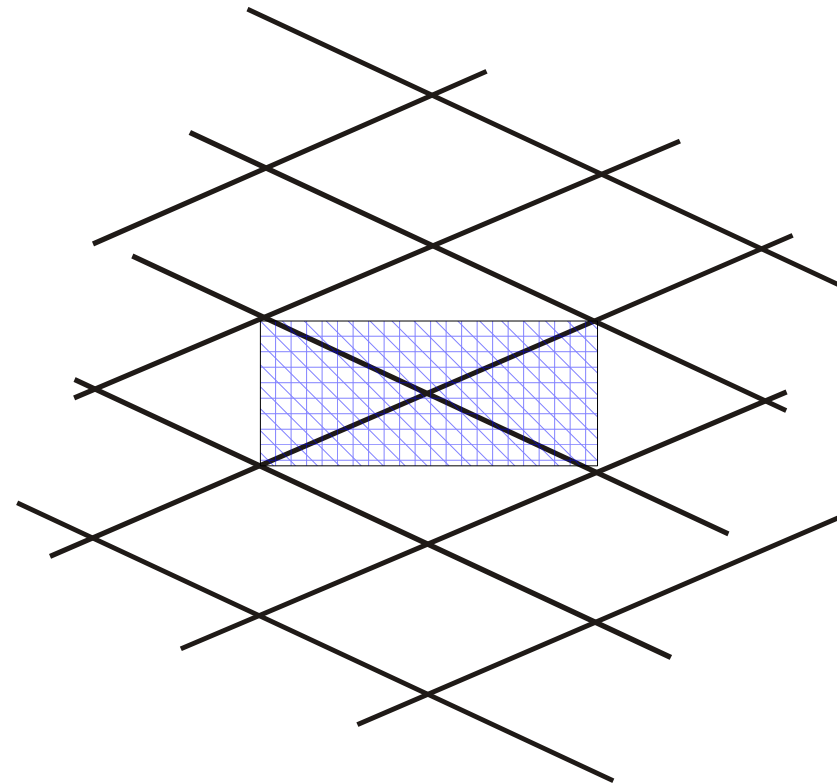
$$a_1 = a_2$$



prvky symetrie: E, i, σ_x, σ_y

grupa symetrie: C_{2v}

pravoúhlá mřížka I



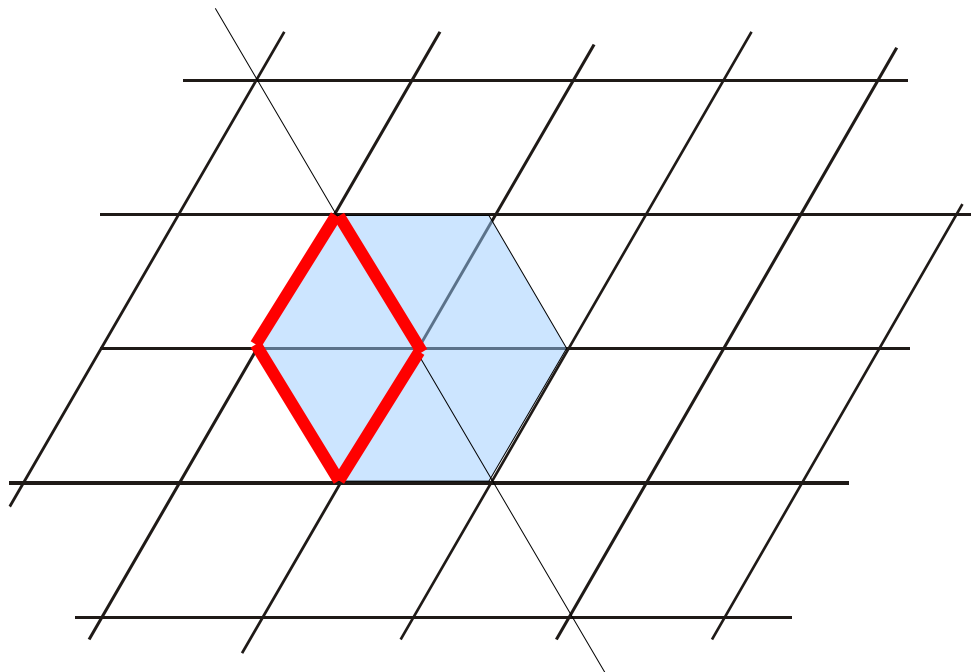
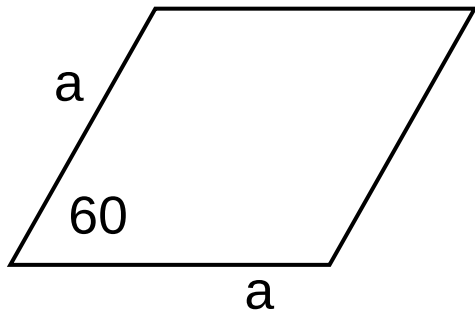
Definice: každá prázdná mřížka různého typu příslušející k jedné soustavě je
Bravaisova mřížka

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a_1 = a_2$$

$$\varphi = 60^\circ$$

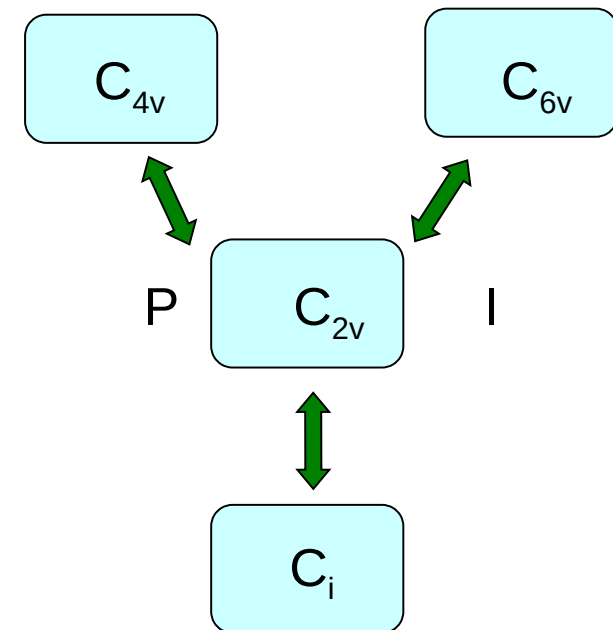


prvky symetrie: E, i, C_6 , C_3 , šest σ

grupa symetrie: C_{6v}

hexagonální mřížka P

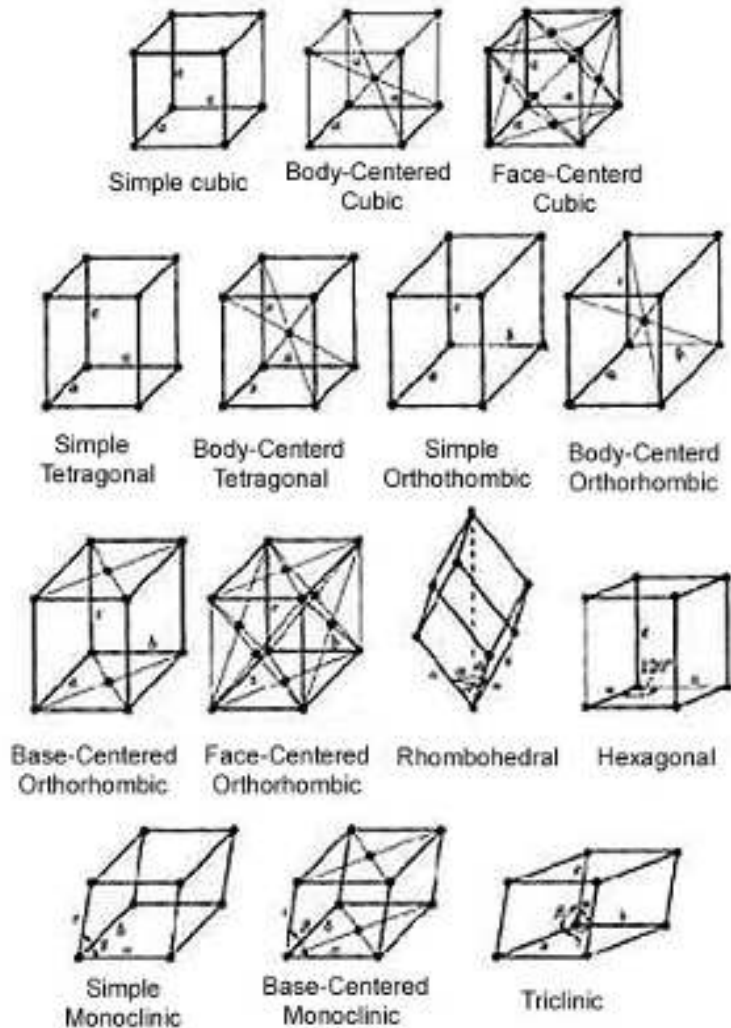
Soustavy ve 2D



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

Bravaisovy mřížky ve 3D



$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

triklinická soustava P C_i

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$$

monoklinická P, A C_{2h}

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ortorombická P, A, I, F D_{2h}

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

hexagonální P D_{6h}

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$$

trigonální R D_{3d}

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

tetragonální P, I D_{4h}

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

kubická P, I, F O_h

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

Úplná symetrie krystalu je dána prostorovou grupou.

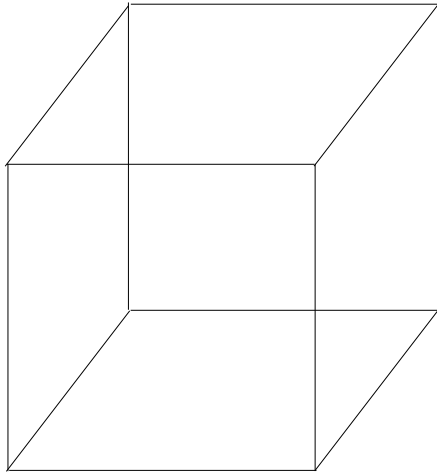
	3D	2D
krystalové soustavy	7	4
Bravaisovy mřížky	14	5
bodové grupy	32	10
prostorové grupy	230	17

$$32 = 7 \text{ (tetrag.)} + 5 \text{ (kub.)} + 7 \text{ (hex.)} + 5 \text{ (trig.)} + 3 \text{ (ortoromb.)} + 3 \text{ (monokl.)} + 2 \text{ (trikl.)}$$

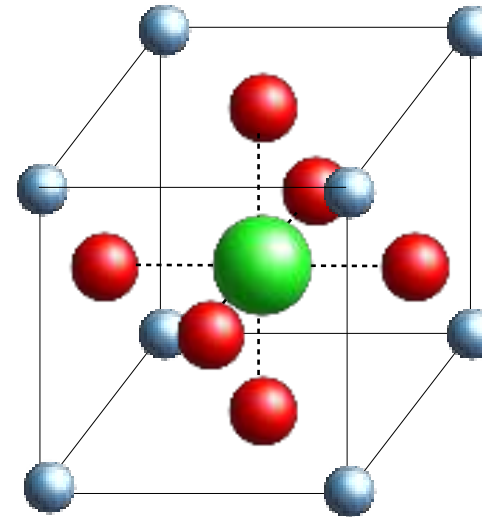
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

Úplná symetrie krystalu je dána prostorovou grupou.



mříž



hmotná báze

krystal je trojrozměrně periodický (opakování základního vzoru – elementární buňky)

TRANSLAČNÍ SYMETRIE

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie

$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

triklinická soustava $P \quad C_i$

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$$

monoklinická $P, A \quad C_{2h}$

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ortorombická $P, A, I, F \quad D_{2h}$

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$

hexagonální $P \quad D_{6h}$

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$$

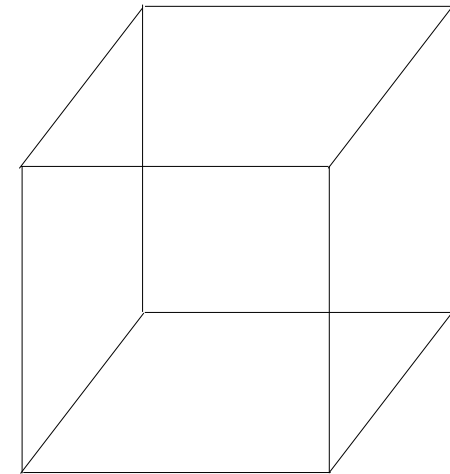
trigonální $R \quad D_{3d}$

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

tetragonální $P, I \quad D_{4h}$

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

kubická $P, I, F \quad O_h$



mříž

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

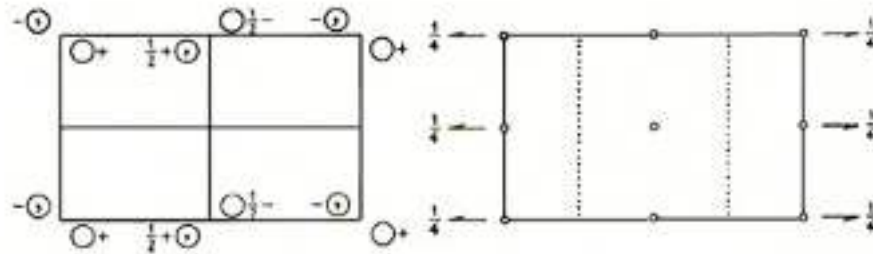
popis symetrie

Monoclinic $2/m$

$P 1 2_1/c 1$

No. 14

$P 2_1/c$
 C_{2h}^5



Origin at $\bar{1}$; unique axis b

2ND SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

4 e 1 $x, y, z; x, \bar{y}, \bar{z}; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$

General:

hkl : No conditions

$h0l$: $l=2n$

$0k0$: $k=2n$

Special: as above, plus

hkl : $k+l=2n$

2 d 1 $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

2 c 1 $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0.$

2 b 1 $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

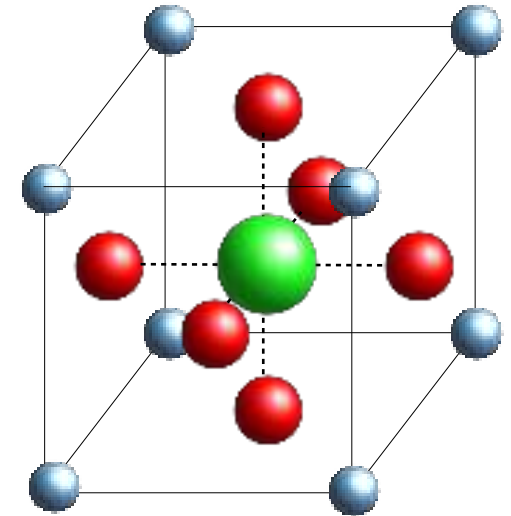
2 a 1 $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

Symmetry of special projections

(001) pgm ; $a' = a, b' = b$

(100) pgg ; $b' = b, c' = c$

(010) $p2$; $c' = c/2, a' = a$



hmotná báze

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie



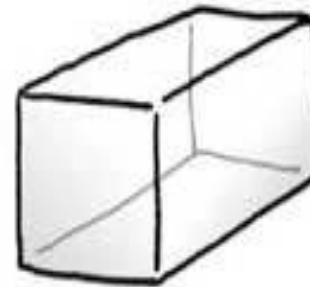
cubic



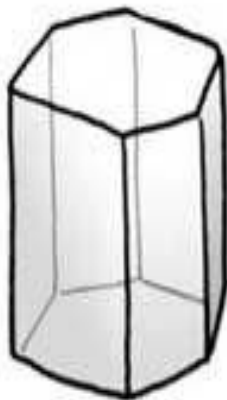
tetragonal



triclinic



orthombic



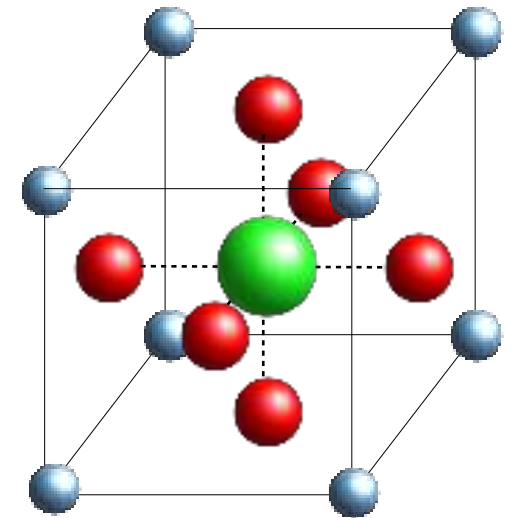
hexagonal



monoclinic



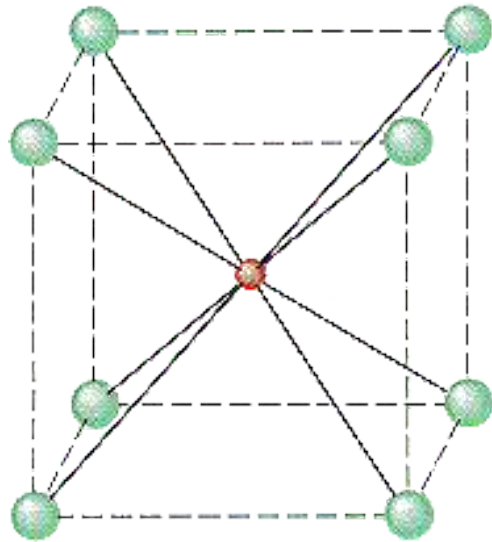
trigonal



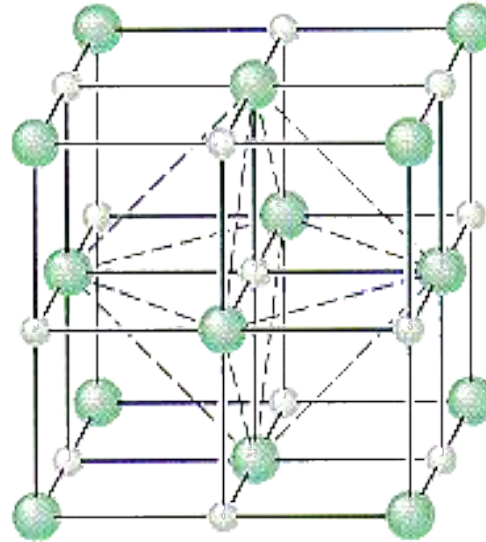
hmotná báze

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

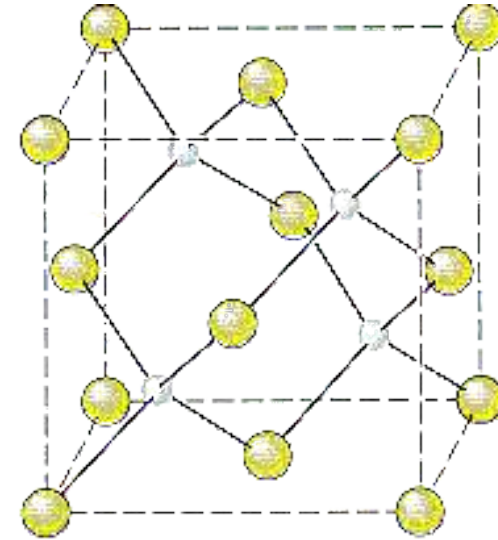
základní strukturní typy



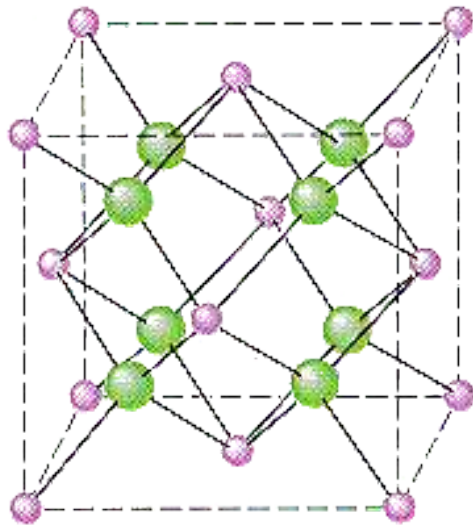
CsCl



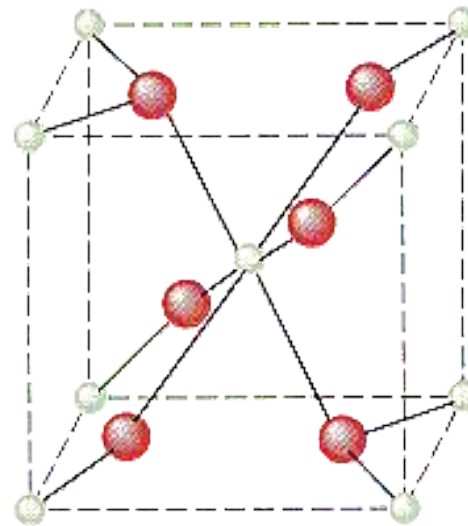
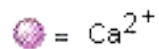
NaCl



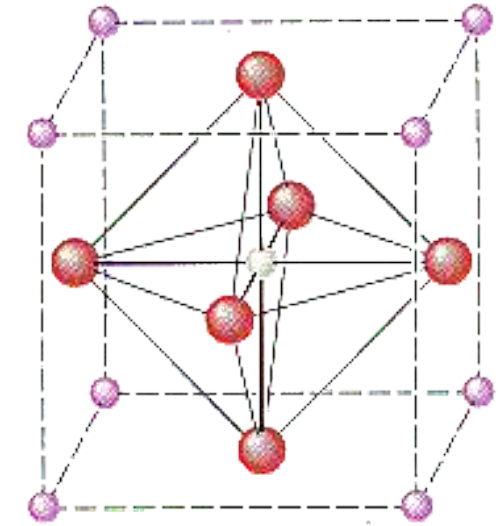
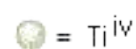
Zinc blende (cubic ZnS)



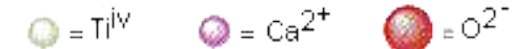
Fluorite (CaF₂)



Rutile (TiO₂)



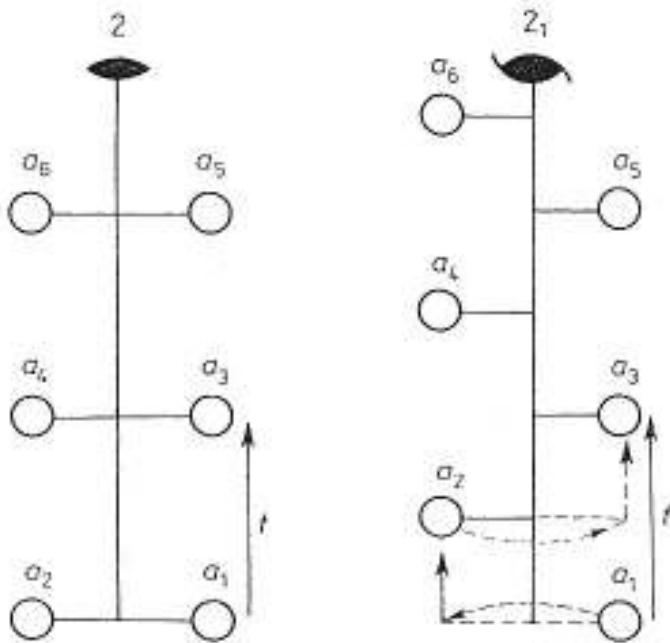
Perovskite (CaTiO₃)



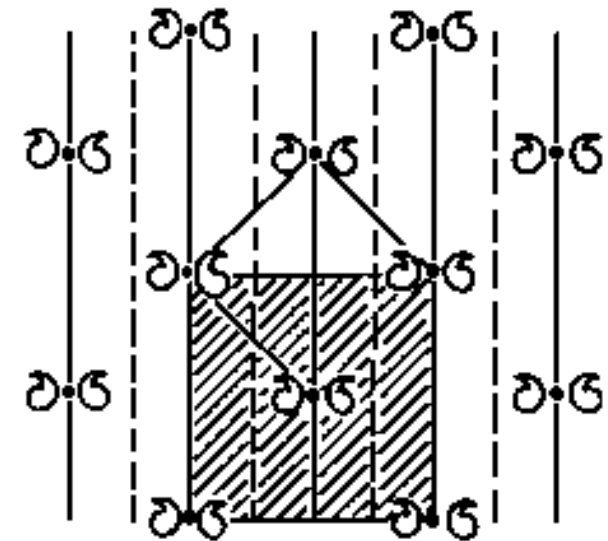
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie

rotace+translace

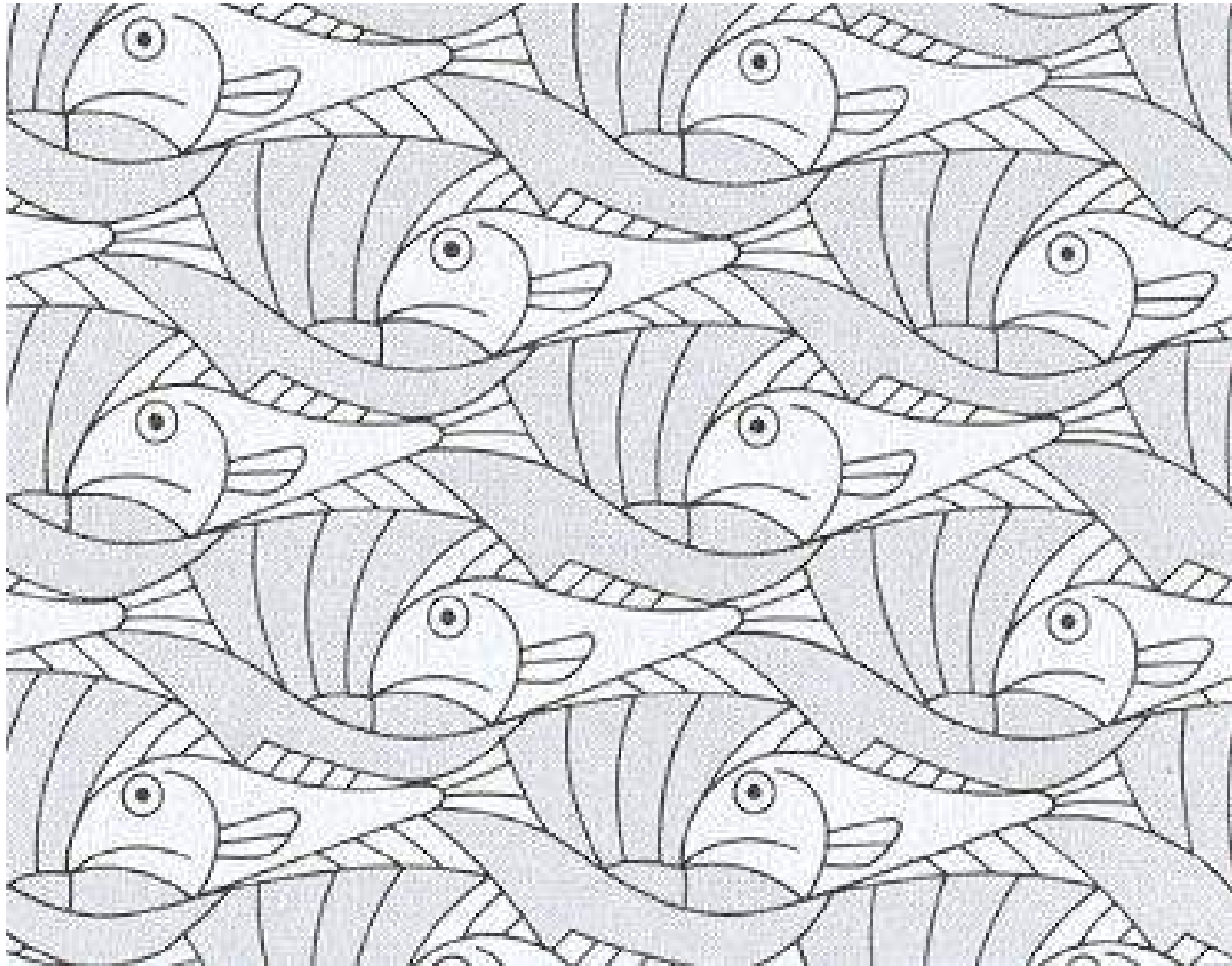


zrcadlení+translace



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie



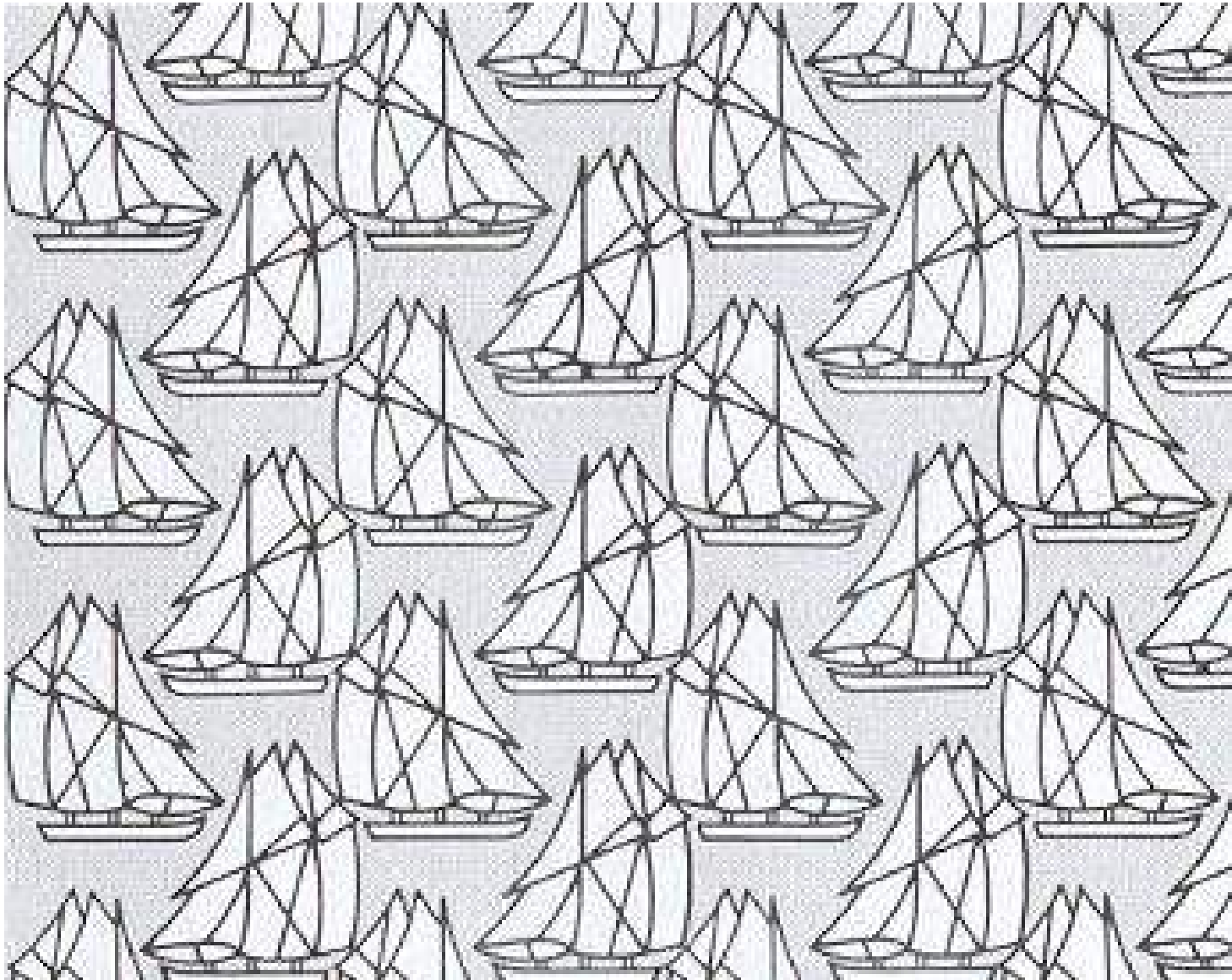
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie



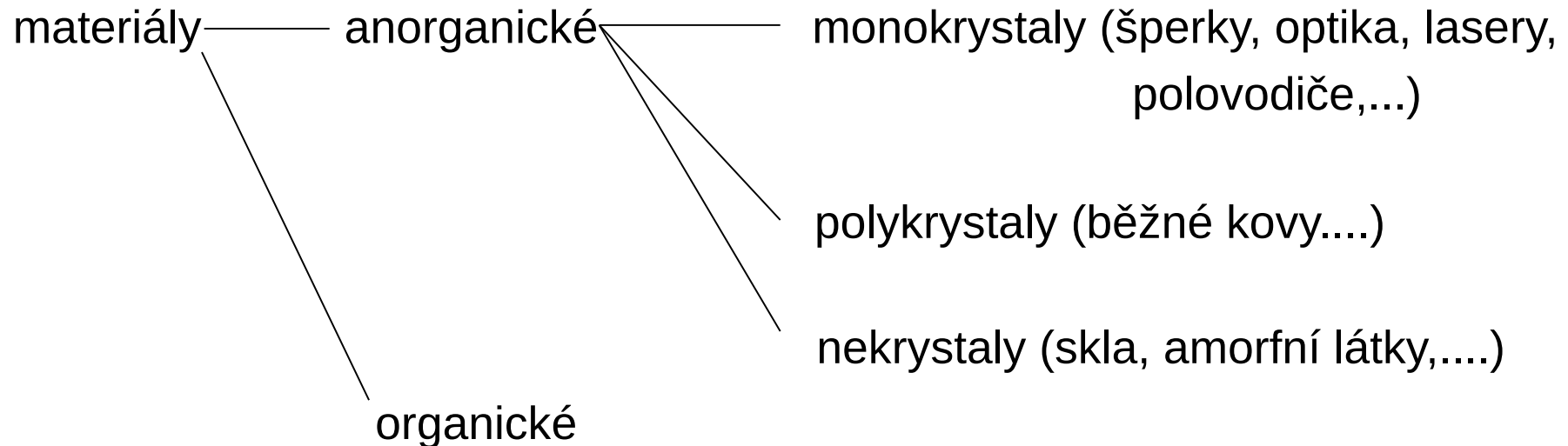
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

popis symetrie – další prvky symetrie



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Krystaly kolem nás



reálný krystal: defekty (vakance, příměsové atomy, dislokace,)
povrch !!

přírodní materiály, uměle připravené materiály

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Krystaly kolem nás

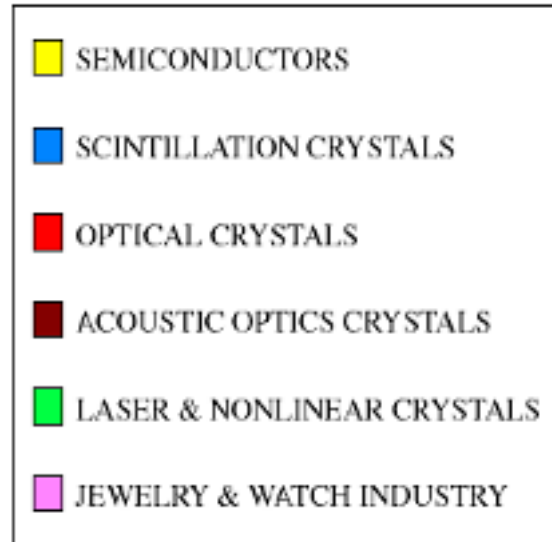
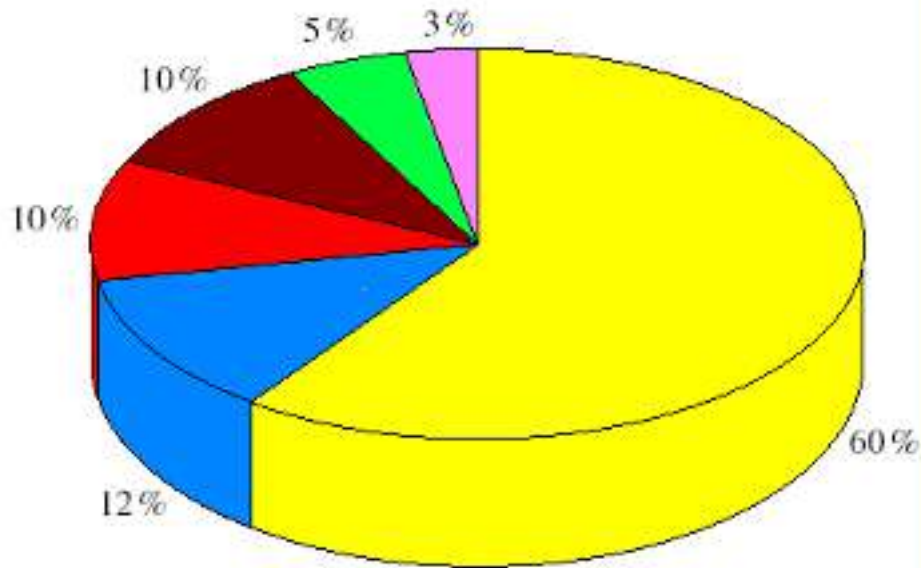


jak poznat krystal: klasicky (mineralogie), štěpnost, anizotropie vlastností (optické, elastické, elektrické,....)

difrakce → uspořádání atomů

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Krystaly kolem nás



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

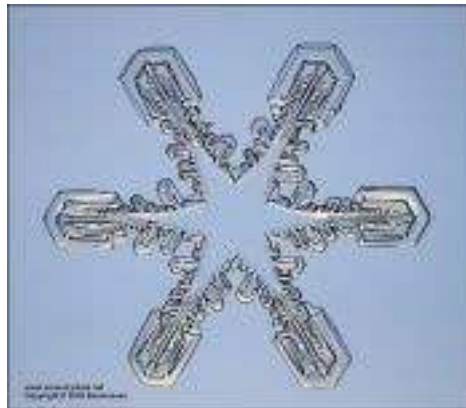
“Výroba” krystalů

z plynu

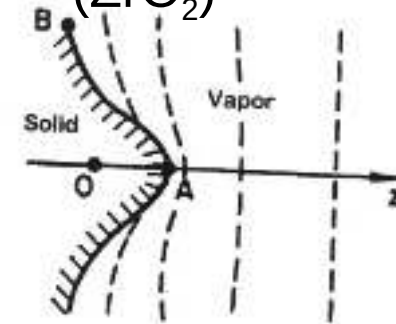
sněhové vločky

(Patricia Rasmussen,

www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/)



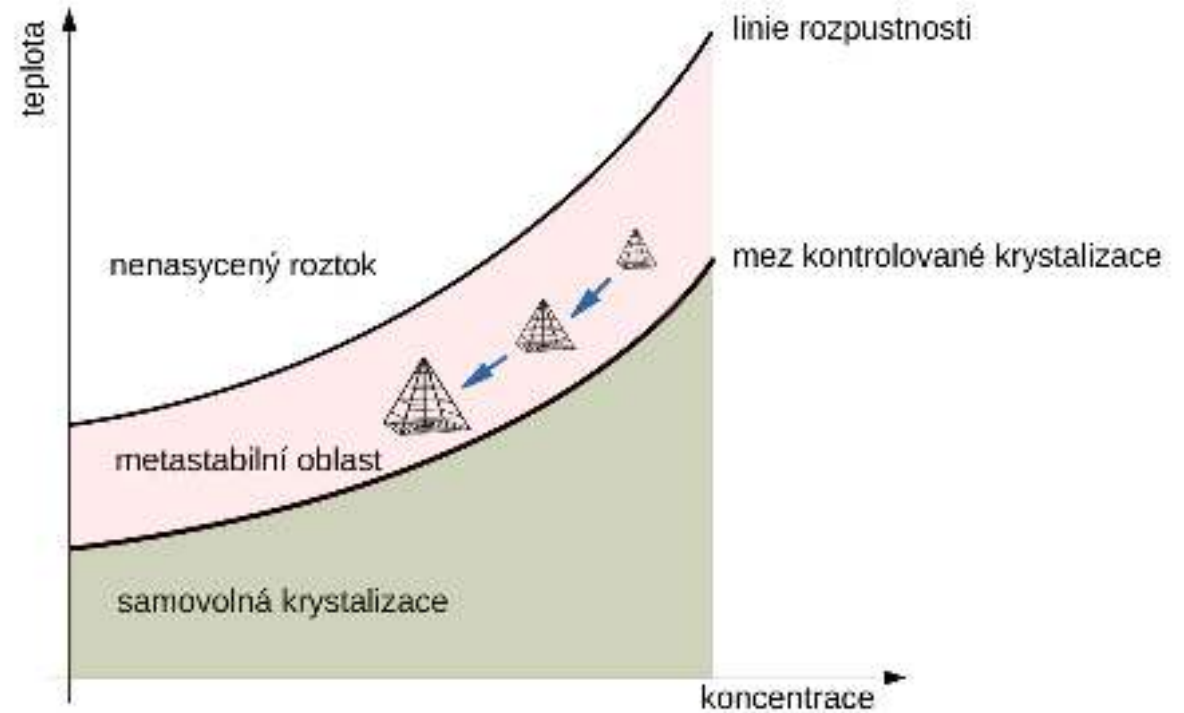
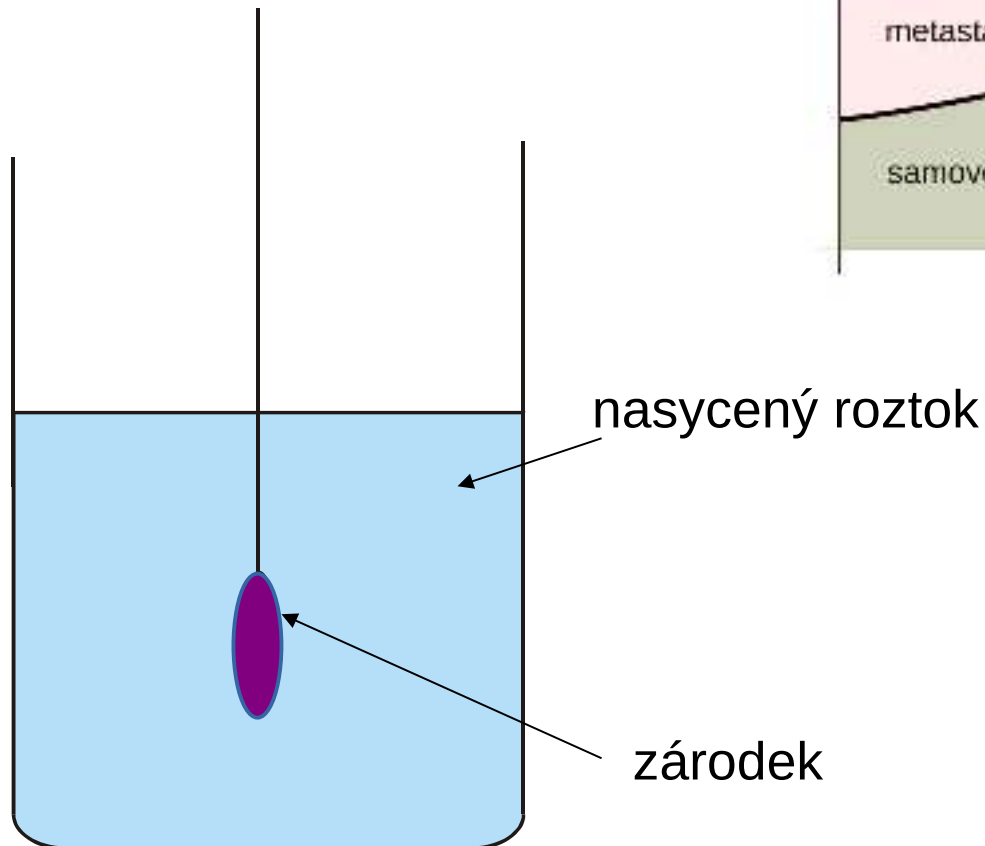
dendritický růst
(ZrO_2)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů

z roztoku



nasycený roztok postupně zahušťujeme (např. odpařováním),
→ přesycený roztok,
ze zárodku se rozrůstá krystal
např. sůl

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



vznik amalgámu stříbra
a růst krystalů stříbra

Dianin strom

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

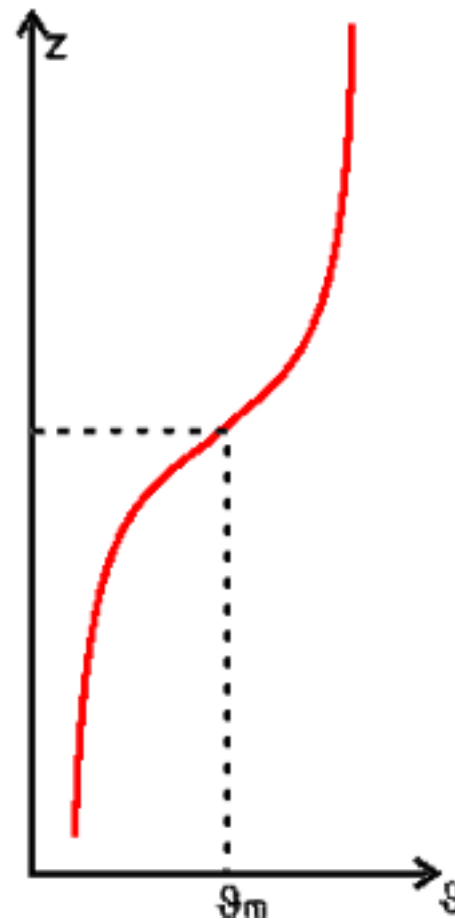
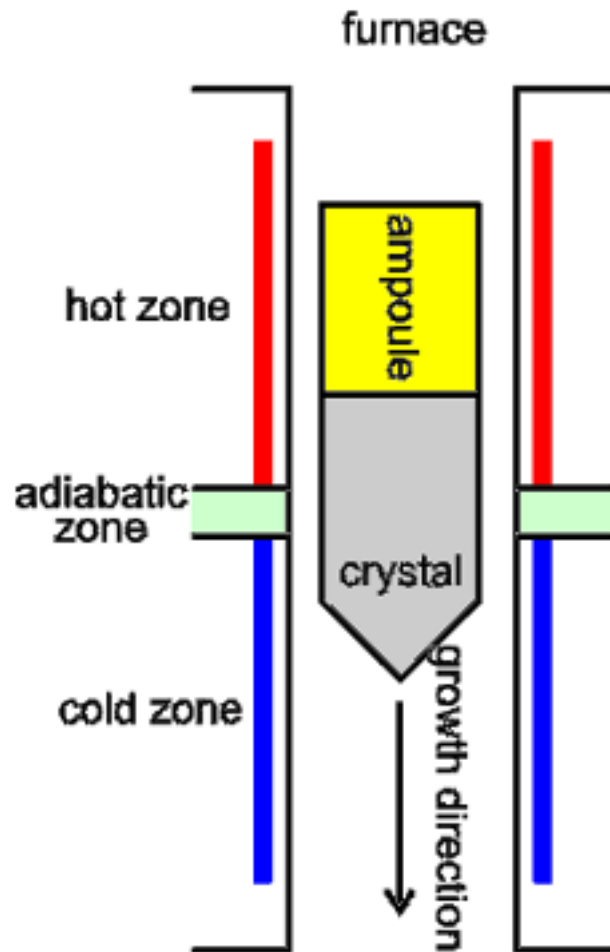


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů

Bridgmanova
metoda

Např.
mnohé intermetalické skoučeny



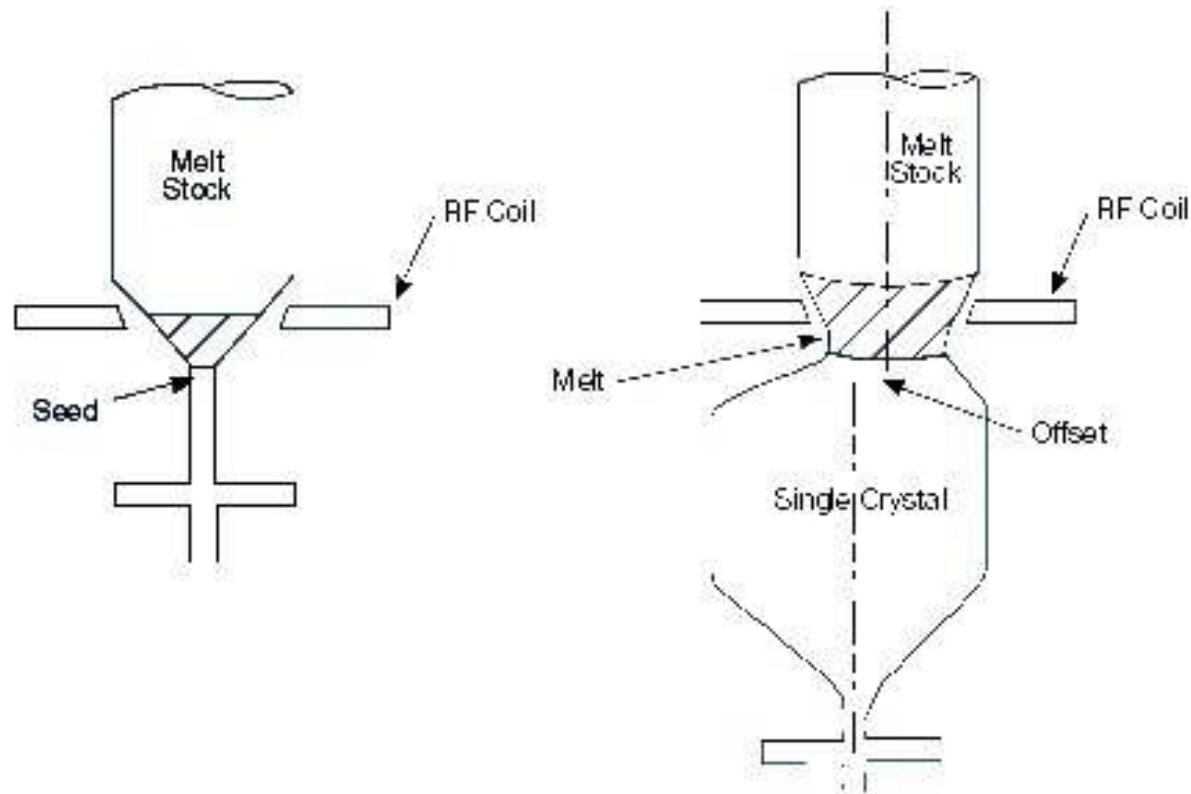
Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů

zonální tavnice



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



růst krystalu Fe₃O₄ (magnetitu)

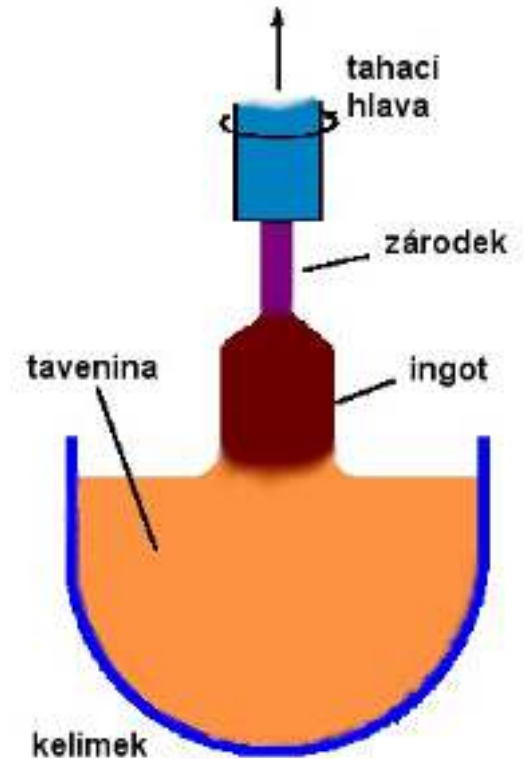
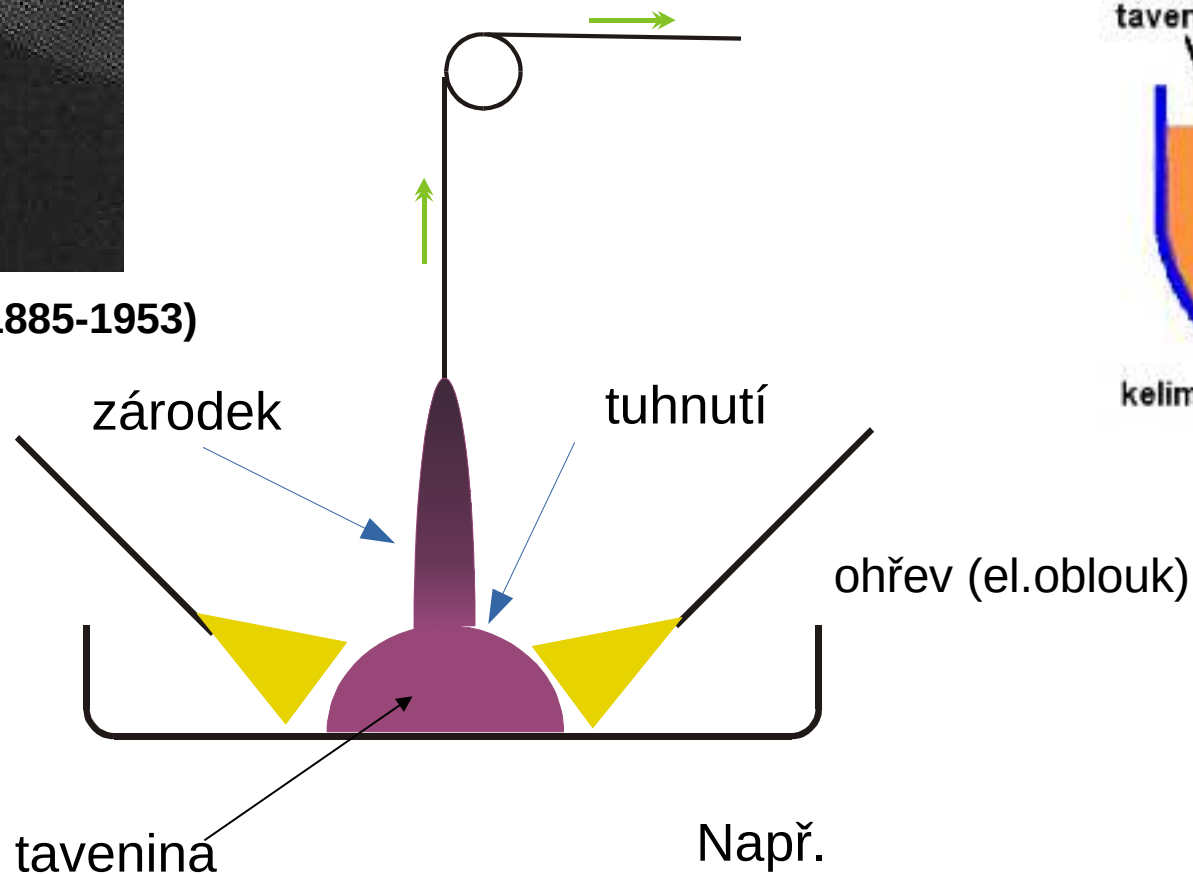
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

“Výroba” krystalů



Jan Czochralski (1885-1953)

Czochralského metoda



Např.
mnohé kovy: Si
intermetalické sloučeniny (CeRu_2Si_2)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Czochralského metoda

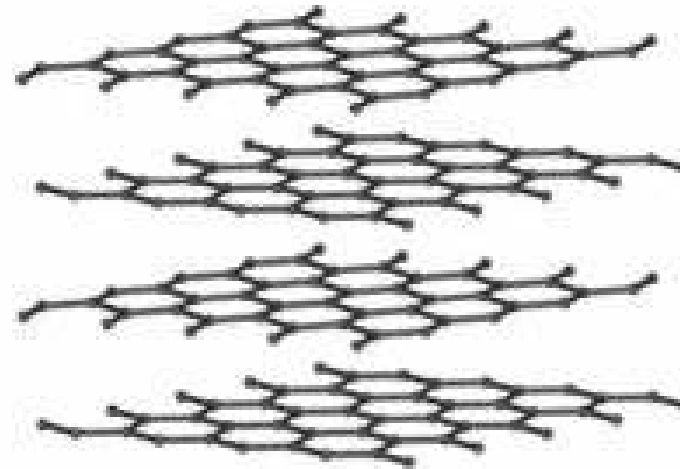
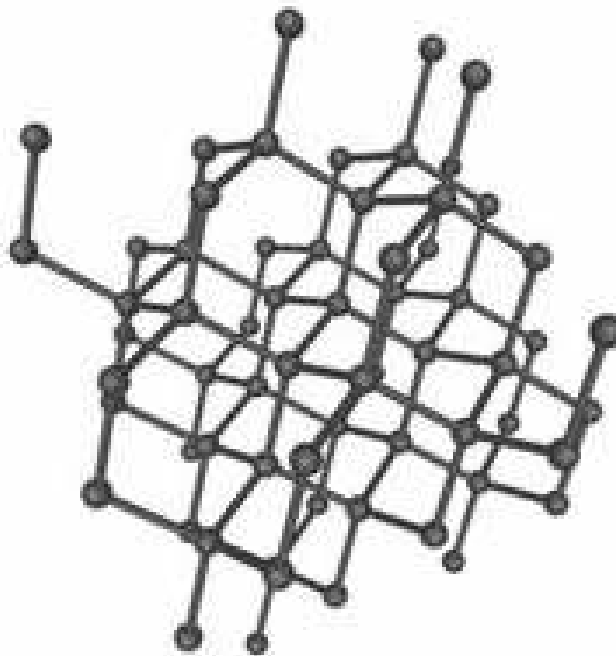


Jan Czochralski (1885-1953)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

skalár - hmotnost, teplo, objem

vektor - elektrické, magnetické pole, gradient teploty

tenzor - deformace, napětí, ...

$$\Delta \vec{P} = \vec{p} \Delta T$$

pyroelektrický jev

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}$$

Ohmův zákon

$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

$$\begin{pmatrix} \dot{j}_1 \\ \dot{j}_2 \\ \dot{j}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \dot{j}_1 &= \sigma_{11} E_1 & \vec{E} &= (E_1, 0, 0) \\ \dot{j}_2 &= \sigma_{12} E_2 & \vec{j} &\parallel \vec{E} \\ \dot{j}_3 &= \sigma_{13} E_3 \end{aligned}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

hodnota fyzikální veličiny v daném směru

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E} \qquad p_i = \sum_k T_{ik} q_k$$

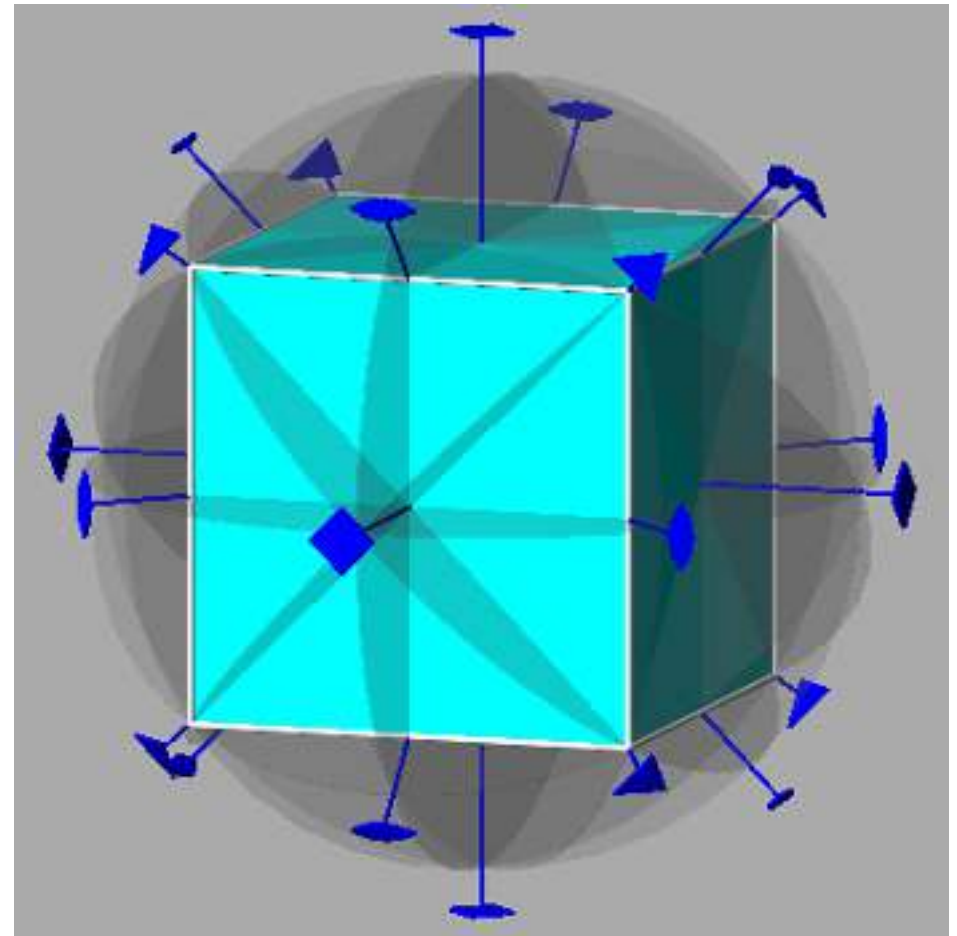
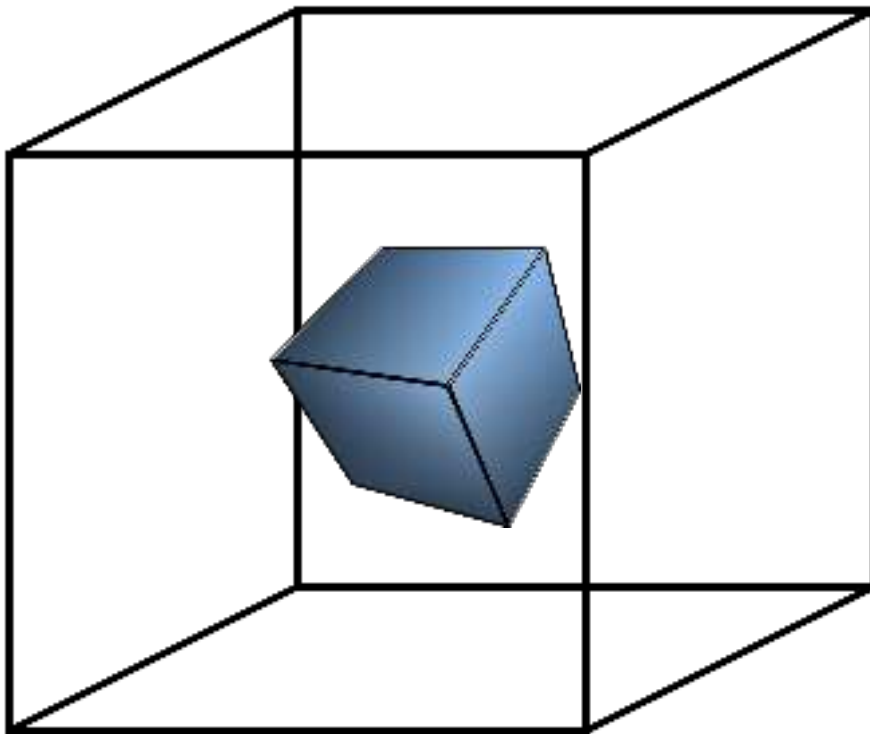
$$[T]_{\vec{q}} = \frac{p^{\parallel}}{q} \qquad p^{\parallel} = \vec{p} \cdot \vec{e}_{\vec{q}}$$

$$[T]_{\vec{q}} = \sum_i \sum_k c_i T_{ik} c_k$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Neumannův princip: Fyzikální vlastnost má symetrii stejnou nebo vyšší, než je bodová symetrie krystalu.



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Voigtův princip: Tenzor žádné fyzikální veličiny se nesmí změnit při jakékoliv operaci bodové grupy symetrie krystalu.

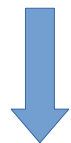
např. dvojčetná osa podél osy y

$$c'_1 = -c_1 \quad c'_2 = c_2 \quad c'_3 = -c_3$$

$$[T]_{\vec{q}} = \sum_i \sum_k c_i T_{ik} c_k \quad (\text{T je symetrický})$$

$$[T]_q = T_{11}c_1^2 + T_{22}c_2^2 + T_{33}c_3^2 + 2T_{12}c_1c_2 + 2T_{13}c_1c_3 + 2T_{23}c_2c_3$$

$$[T]_{q'} = T_{11}c_1^2 + T_{22}c_2^2 + T_{33}c_3^2 - 2T_{12}c_1c_2 + 2T_{13}c_1c_3 - 2T_{23}c_2c_3$$



$$T_{12} = T_{23} = 0$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

Voigtův princip: Tenzor žádné fyzikální veličiny se nesmí změnit při jakékoliv operaci bodové grupy symetrie krystalu.

triklinická (6)
$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ & & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

obecný elipsoid, ϵ_{ik} libovolné

monoklinická (4)
$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{13} \\ & \epsilon_{22} & 0 \\ & & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_{11}x_1^2 + \epsilon_{22}x_2^2 + \epsilon_{33}x_3^2 + 2\epsilon_{13}x_1x_3 = 1$$

(dvojčetná osa podél osy x_2)

ortorombická (3)
$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ & \epsilon_{22} & 0 \\ & & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_{11}x_1^2 + \epsilon_{22}x_2^2 + \epsilon_{33}x_3^2 = 1$$

(dvojčetné osy podél osy x_1, x_2, x_3)

hexagonální,
trigonální,
tetragonální (2)
$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ & \epsilon_{11} & 0 \\ & & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_{11}(x_1^2 + x_2^2) + \epsilon_{33}x_3^2 = 1$$

(rotační elipsoid)

kubická (1)
$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ & \epsilon_{11} & 0 \\ & & \epsilon_{11} \end{pmatrix}$$

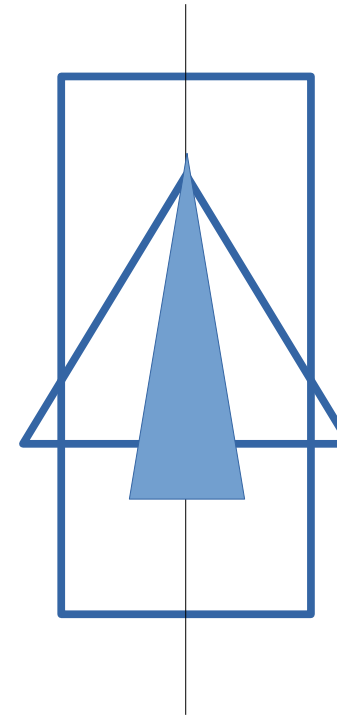
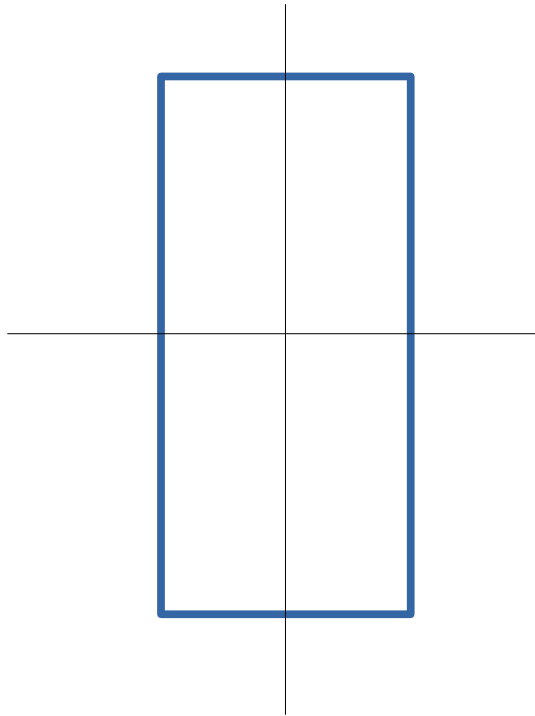
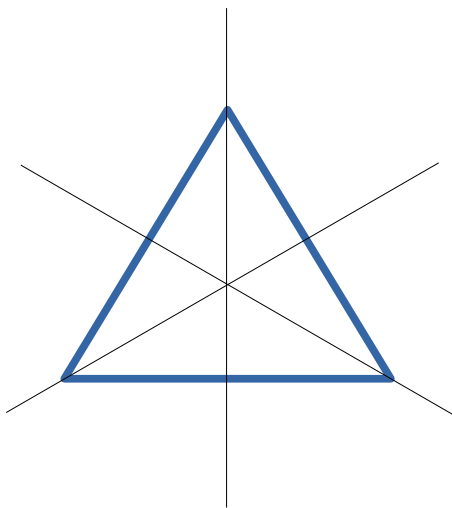
$$\epsilon_{11}(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = 1$$

(koule)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

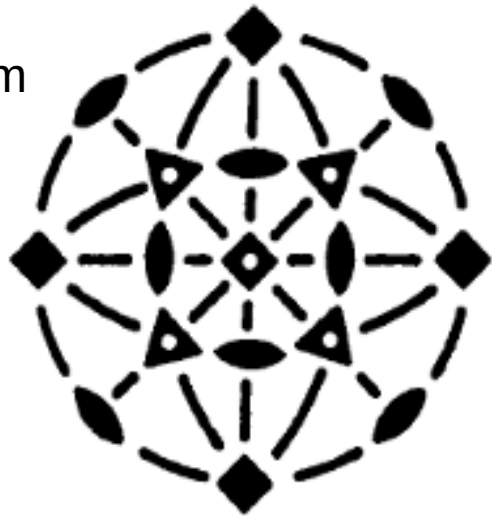
Curieův princip (superpoziční): Krystal změní svoji bodovou symetrii pod vlivem vnějšího působení tak, že zachová pouze ty prvky symetrie, které jsou společné s prvky symetrie působení.



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

krystaly a vlastnosti (anizotropie)

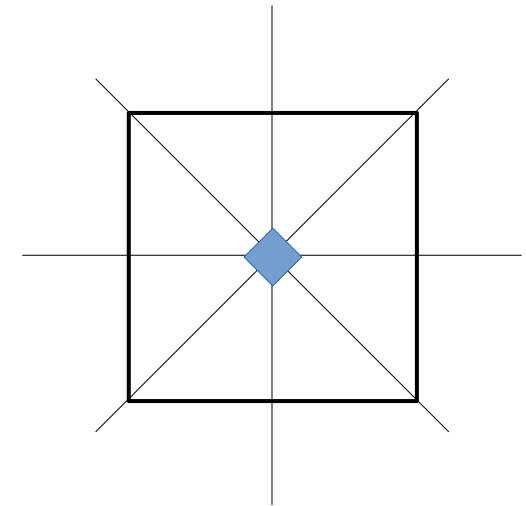
$m\bar{3}m$



C_∞



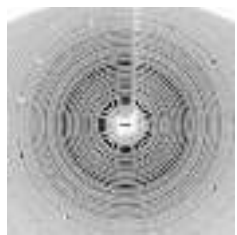
$\infty mmm \dots$



kubický k.



tetragonální k.



Krystalografie a strukturní analýza

O čem to dneska bude (a nebo také nebude):

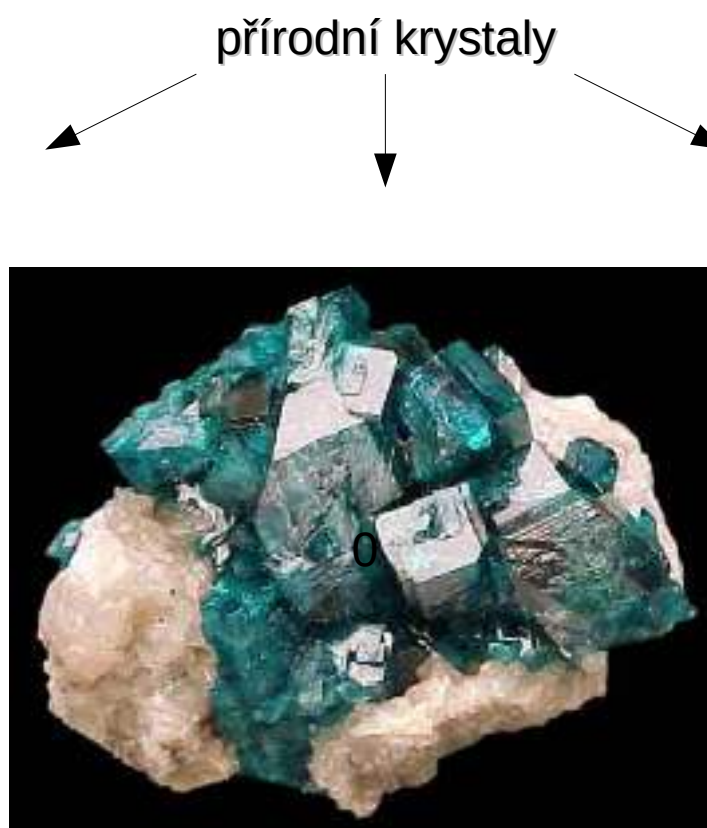
- trocha historie aneb jak to všechno začalo....
 - jak a čím pozorovat strukturu látek
 - difrakce - “tak trochu jiný mikroskop”
 - *rozptyl záření na atomu*
- krystal jako difrakční mřížka
 - *difrakční podmínky*
 - *reciproký prostor/reciproká mřížka*
 - *metody rtg.difrakce*
 - *strukturní faktor*
 - *k čemu to všechno*
- a dále....

Jak to všechno začalo....



Co jsou krystaly?

Jak vznikají?



Lze je připravit uměle?

Souvisí tvar krystalu s jeho vlastnostmi?

Z čeho jsou tvořeny?

Čím jsou dány jejich tvary?

symetrie



Jak to všechno začalo....

René J. Haüy
(1743-1822)

„Různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou.“

L. A. Seeber
(1793-1855)

„Mřížka krystalu je tvořena z atomů a nikoliv z molekul“

W. H. Miller
(1801-1880)

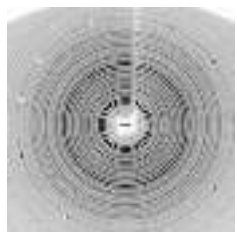
indexy krystalových ploch

F. Neumann
(1798-1895)

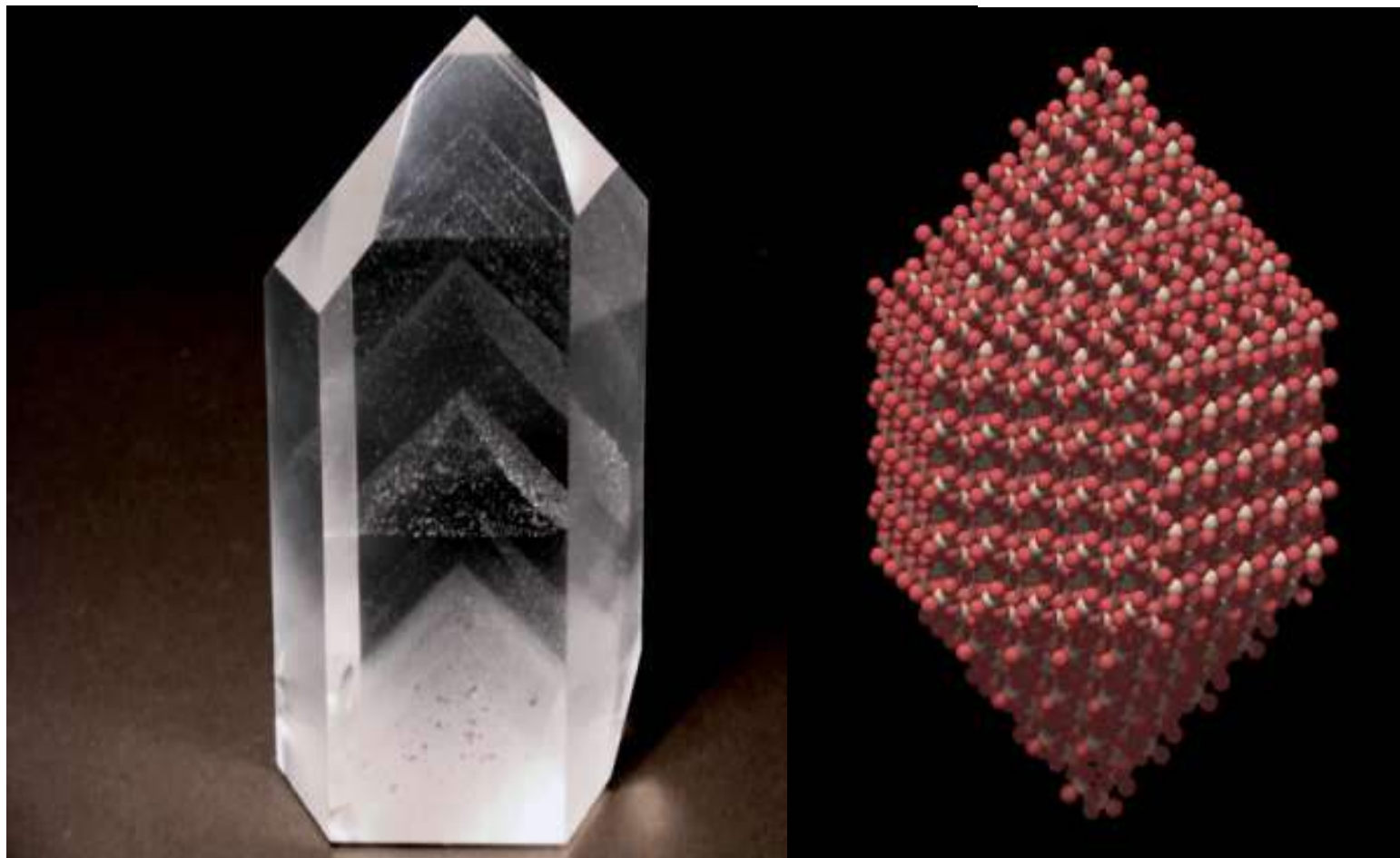
souvislost struktury a vlastností krystalů

K. F. Naumann
(1797-1893)

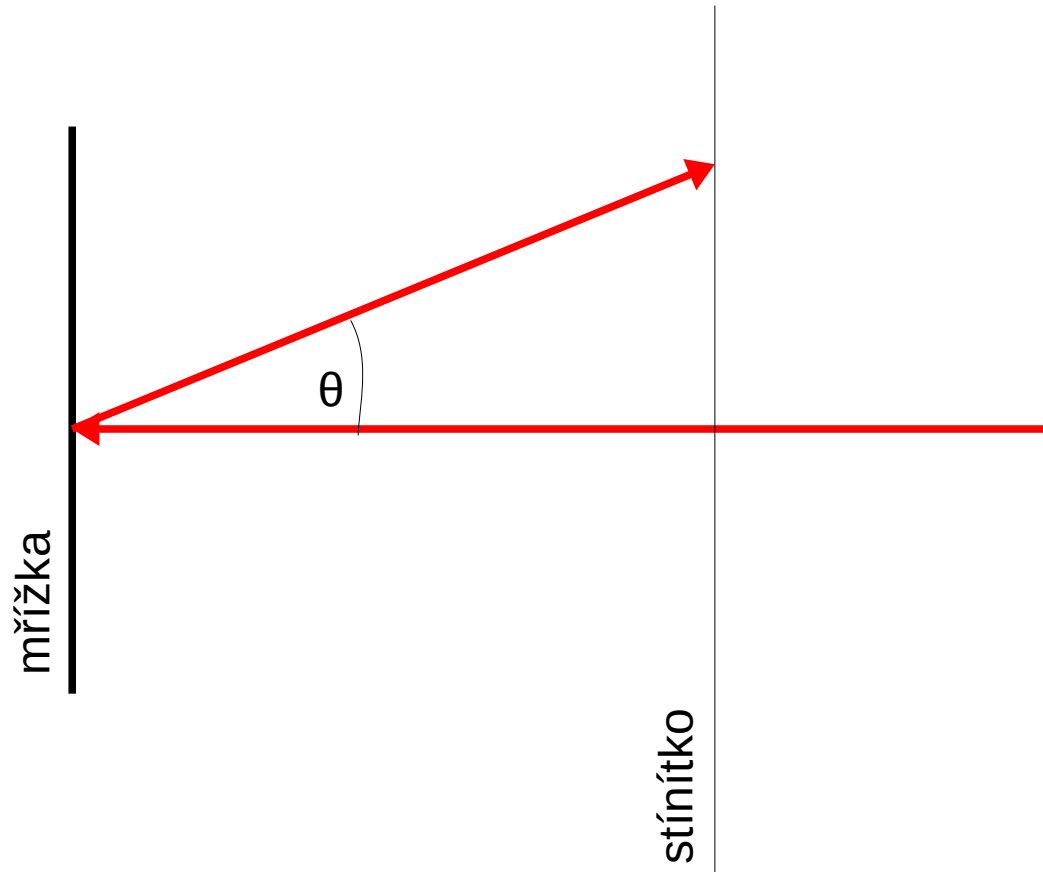
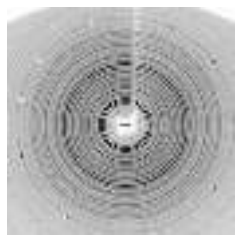
Lze vidět strukturu krystalů???



Jak to všechno začalo....

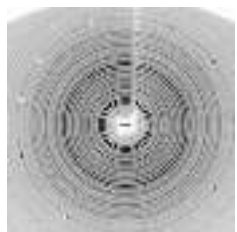


Čím pozorovat? Přichází difrakce...

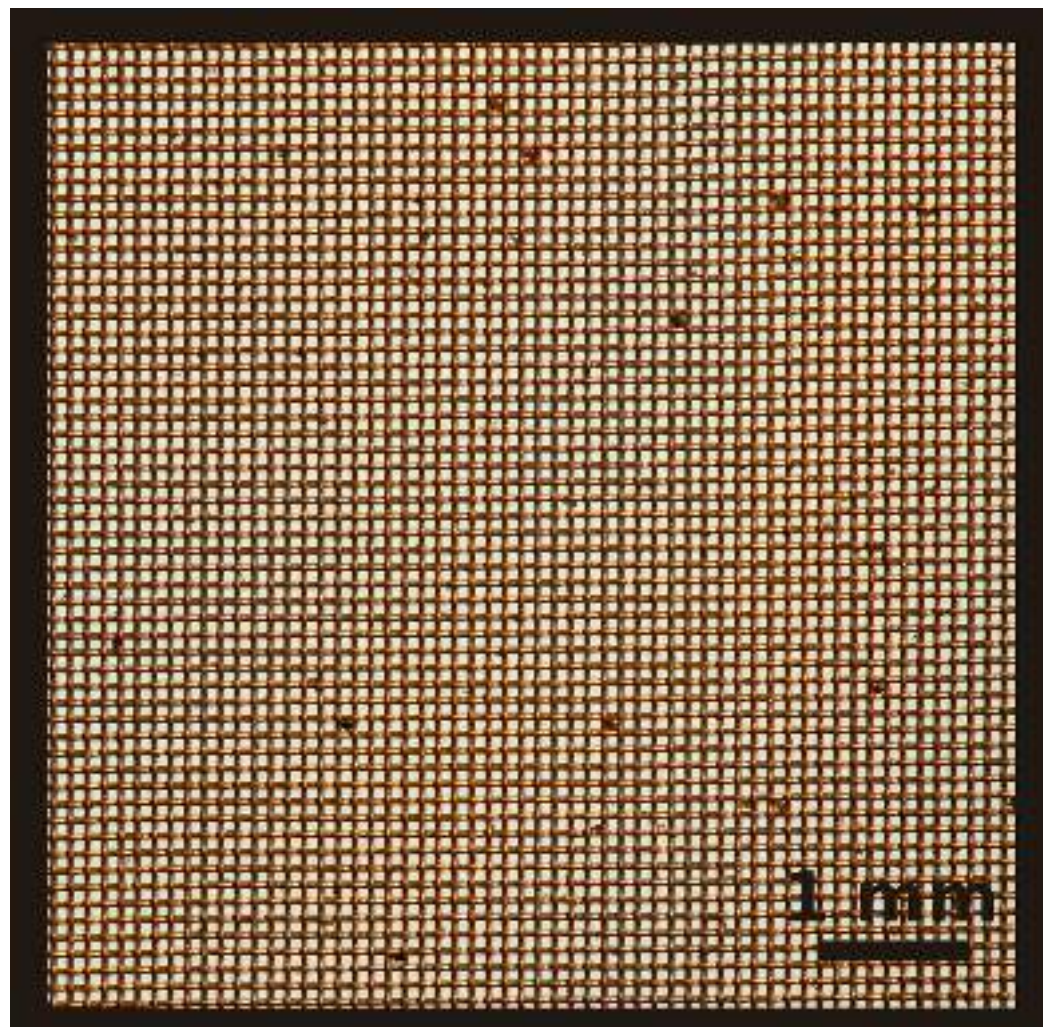
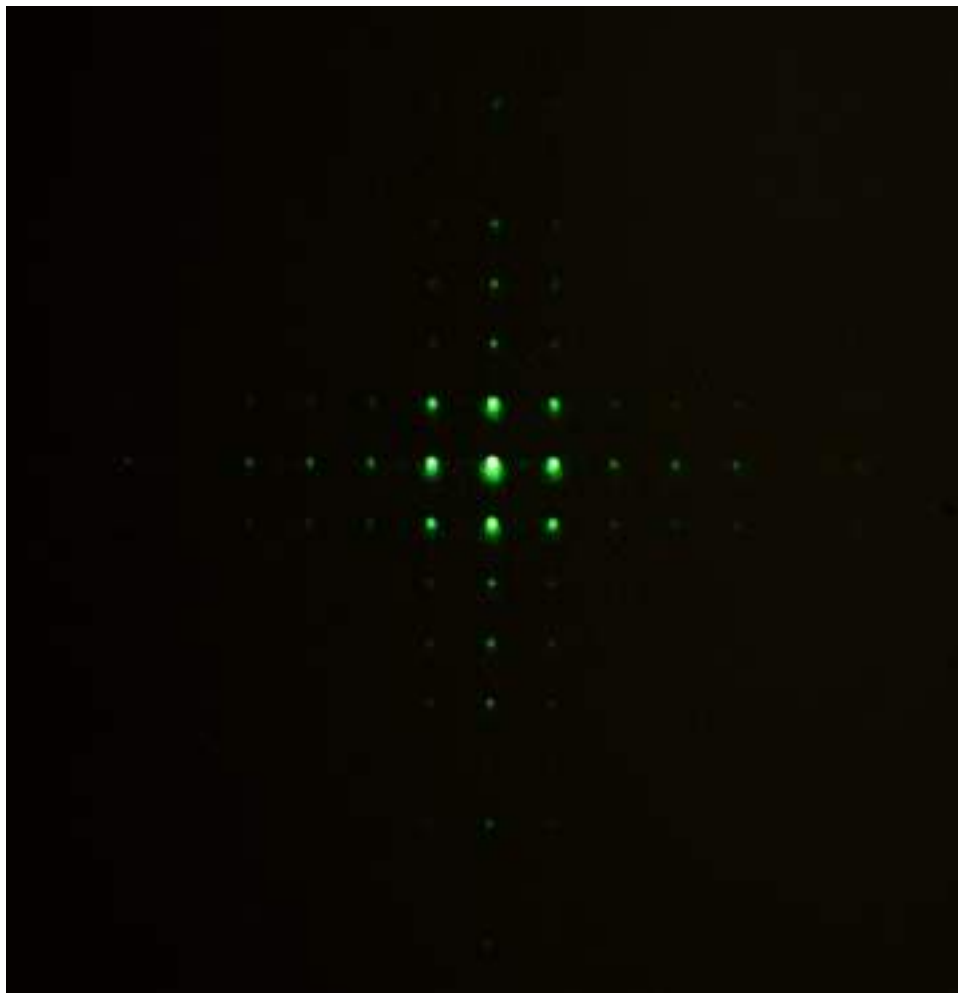


$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

!!! nevidíme mřížku přímo, vidíme difrakční obraz !!!



Čím pozorovat? Přichází difrakce...



!!! nevidíme mřížku přímo, vidíme difrakční obraz !!!

Mikroskop vs. difrakce...

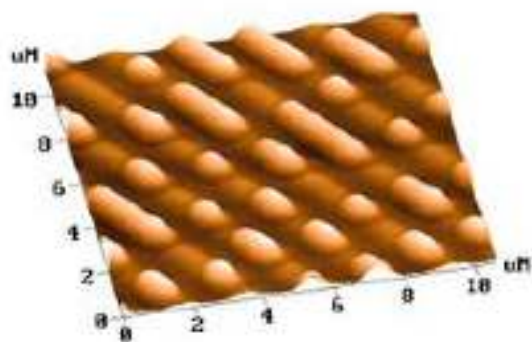
Jak lze zviditelnit atomovou strukturu

Mikroskopy

TEM
STM
AFM

vidíme strukturu povrchu/na povrchu

přímý prostor

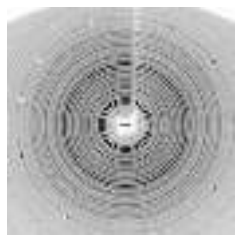


Difrakce

vhodná vlnová délka
použitého záření
vidíme i strukturu "pod povrchem"

reciproký prostor



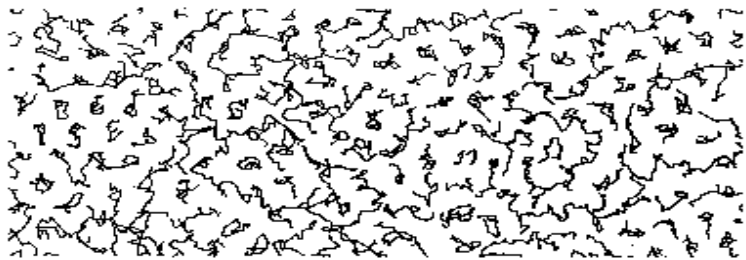


Krystal jako 3D difrakční mřížka

Vznik krystalu



a



b



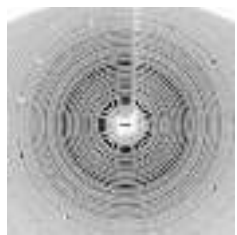
c

mříž

hmotná báze

1 perioda = elementární
buňka

trojrozměrně periodická
atomová struktura
krystalických látek



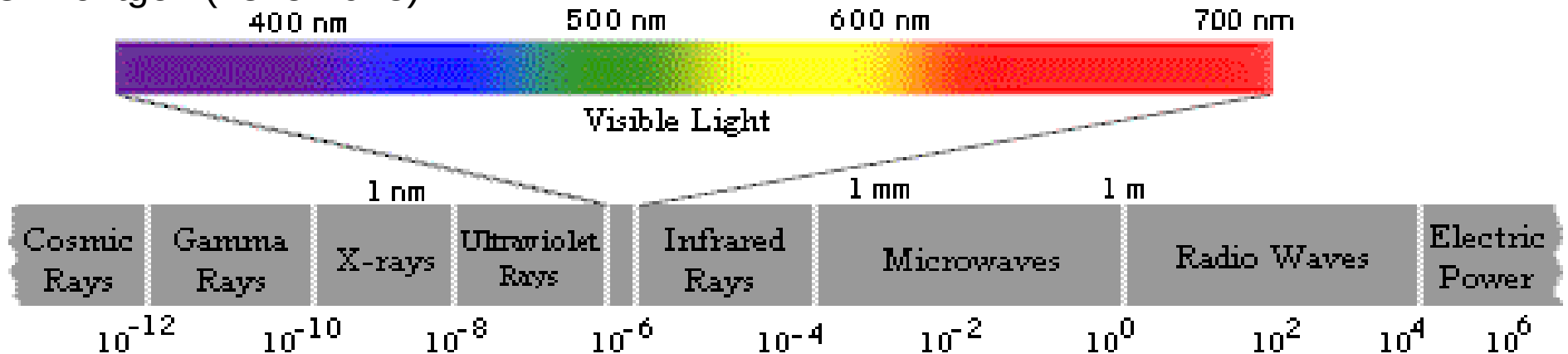
Krystal jako 3D difrakční mřížka

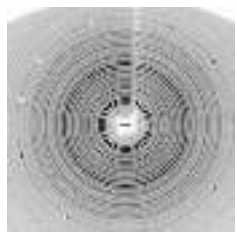
opakující se motiv = elementární buňka

$$L \sim 10^{-10} \text{ m} \sim \text{\AA} \quad \rightarrow \quad \lambda \sim \text{\AA}$$



W.C. Röntgen (1845-1923)





Difrakční podmínky

jeden pokus, dvě odpovědi



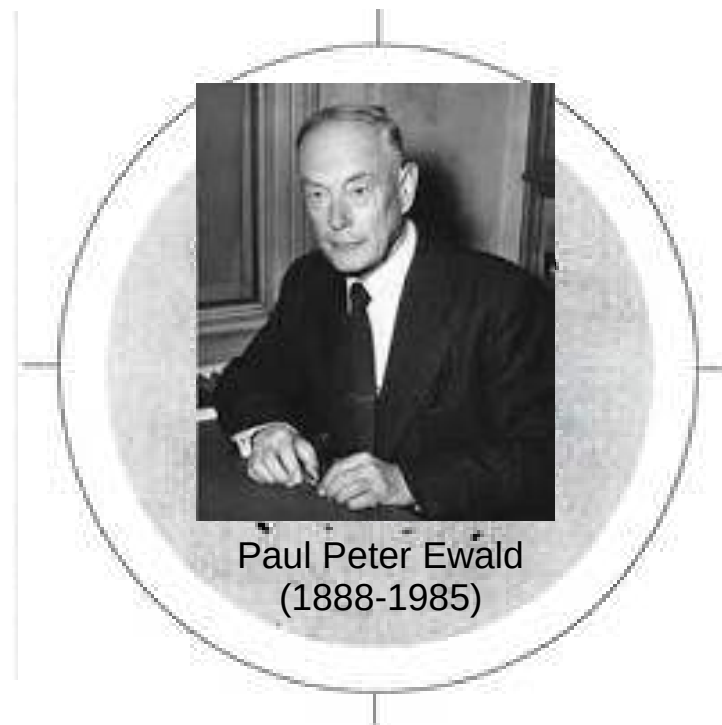
Max von Laue
(1879-1960)



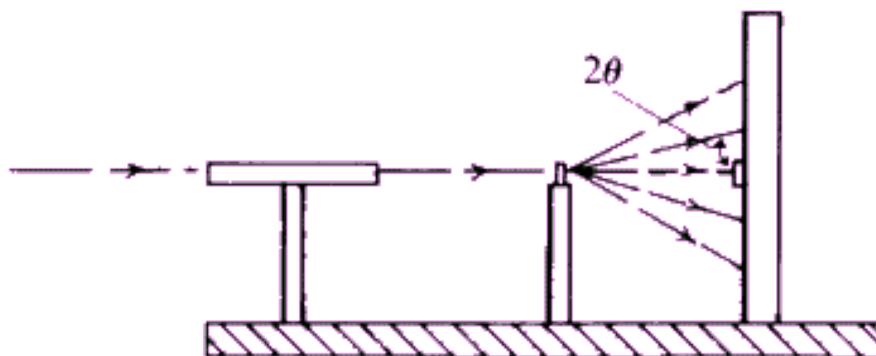
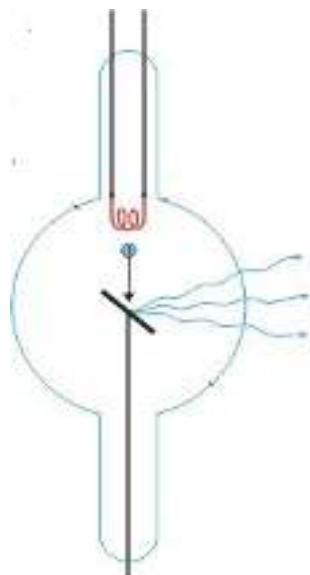
Paul Knipping
(1883-1935)

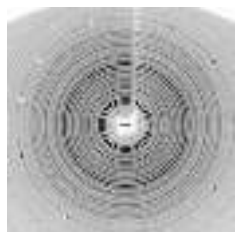


Walter Friedrich
(1883-1968)

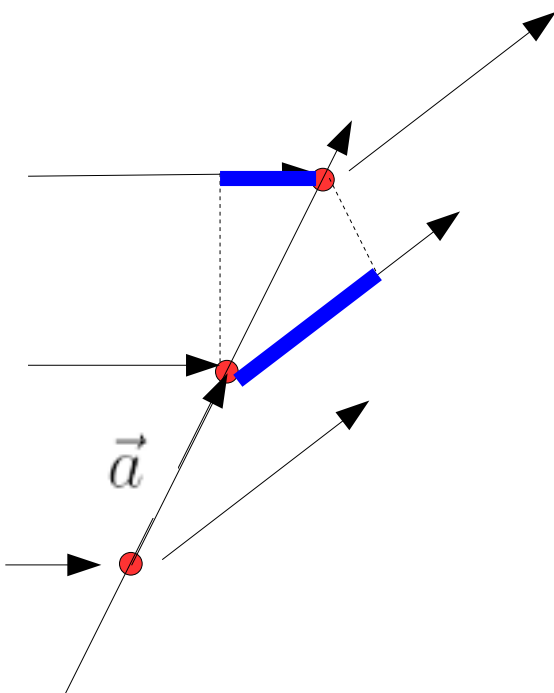


Paul Peter Ewald
(1888-1985)





Difrakční podmínky



$$\vec{k} = k\vec{s}_0$$

$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

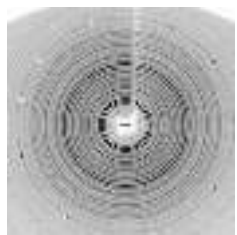
$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

Laueho difrakční podmínky



Max Theodor Felix von Laue
(1879-1960)



Reciproký prostor/reciproká mřížka

$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$$

jaká q vyhovují???

řešení hledám ve tvaru

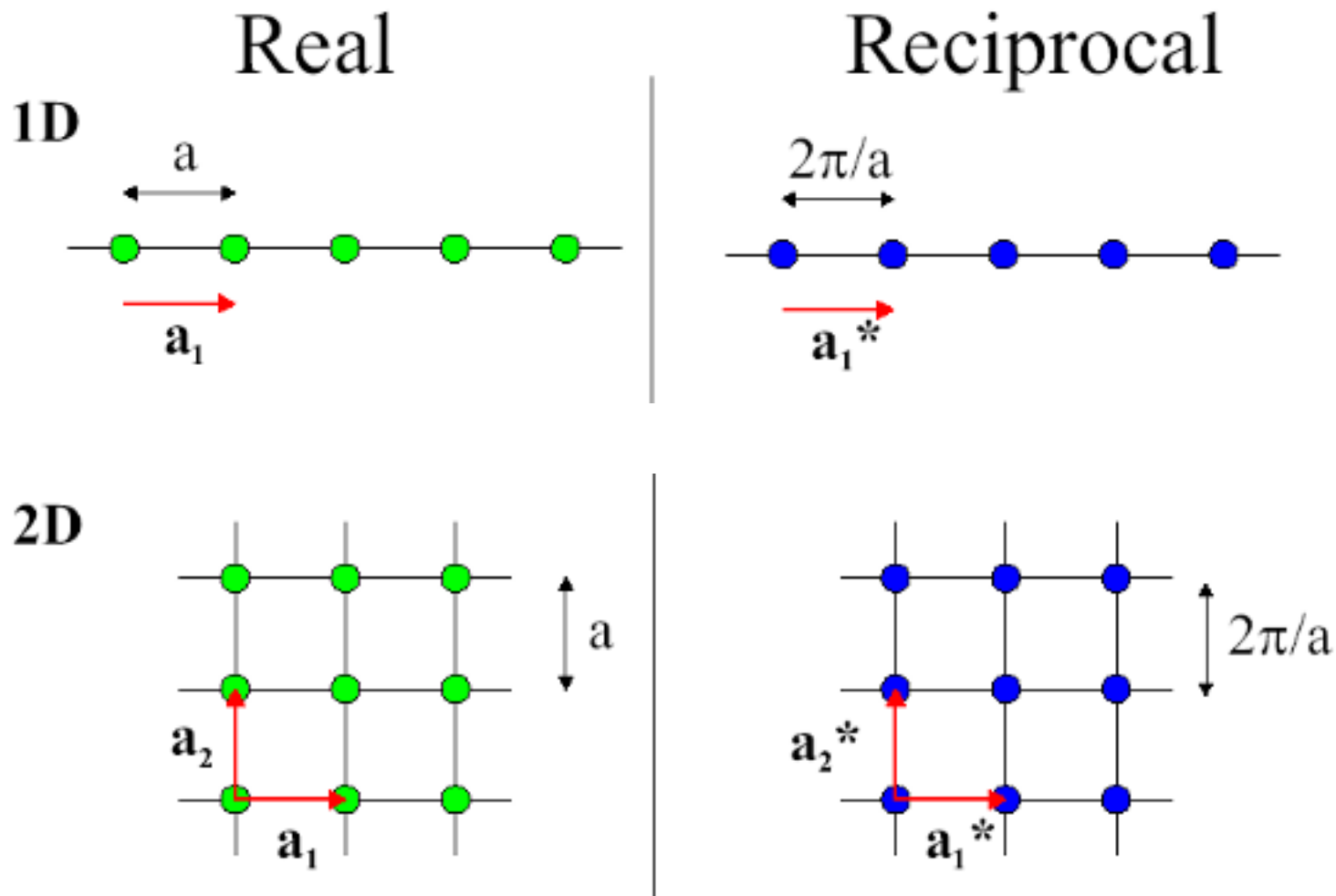
$$\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \longrightarrow \quad \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

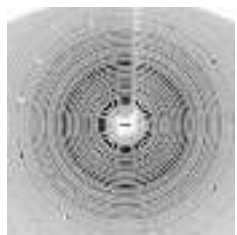
$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

vektory reciproké mřížky (také periodická)

2 prostory, navzájem komplementární – přímý a reciproký

Reciproký prostor/reciproká mřížka



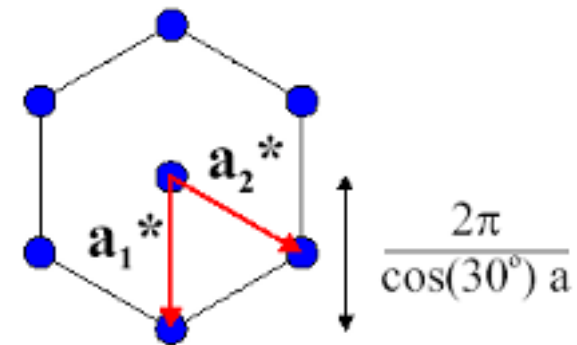
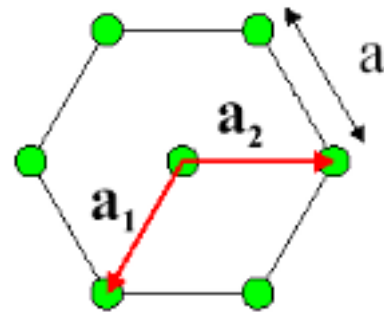


Reciproký prostor/reciproká mřížka

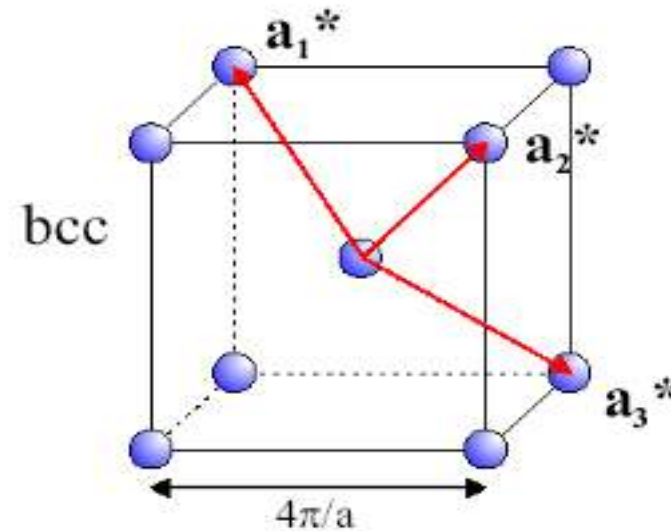
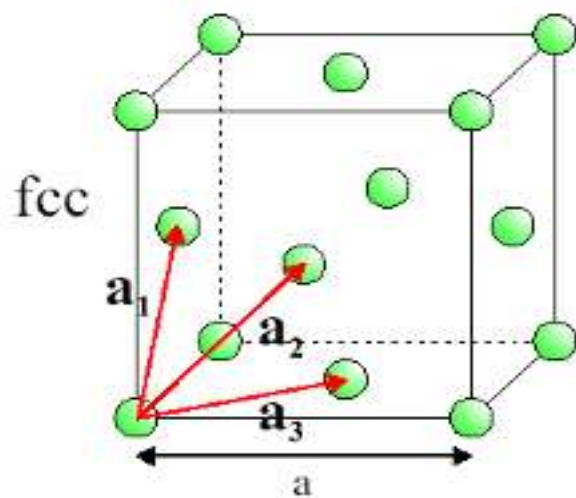
Real

Reciprocal

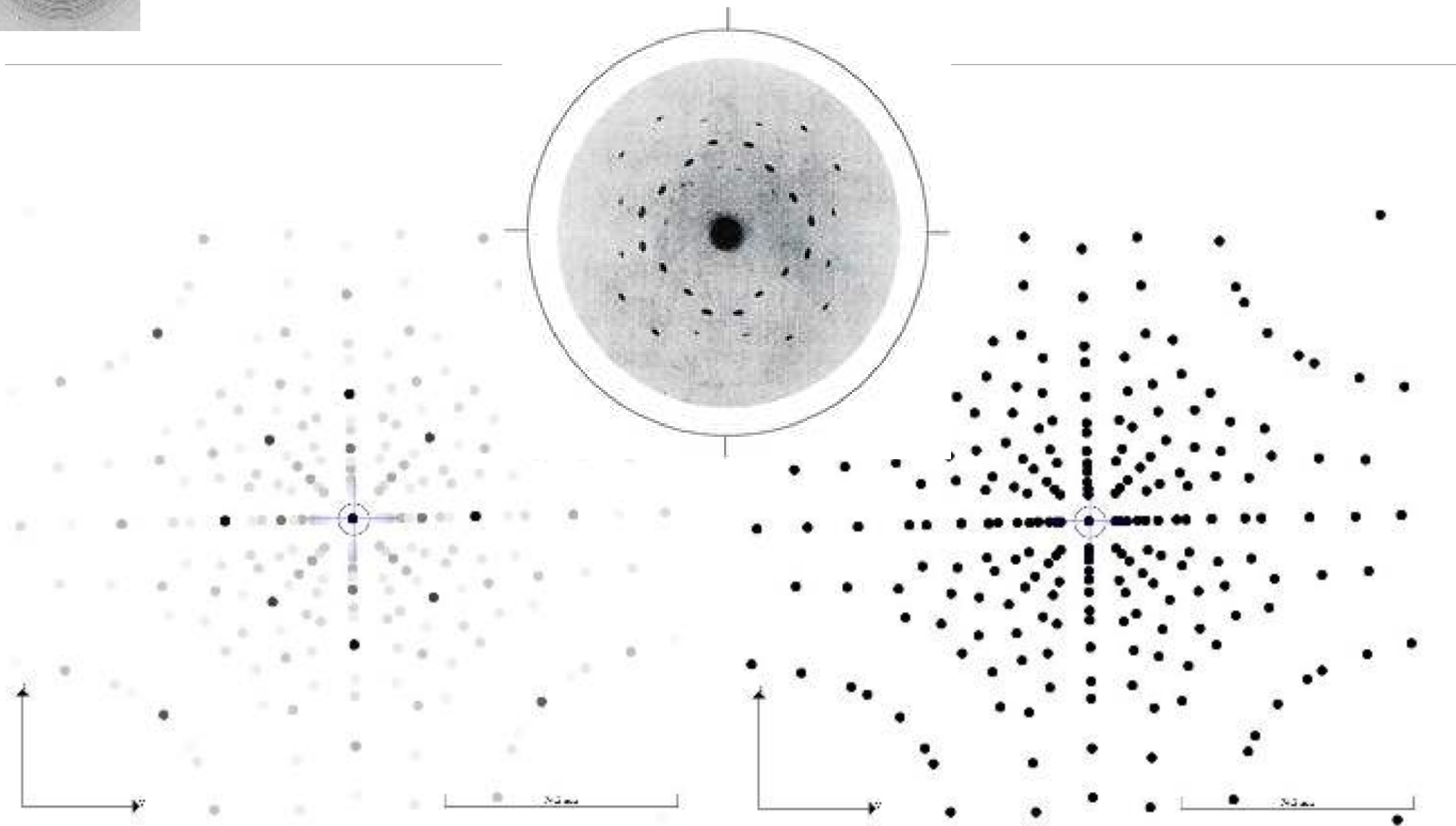
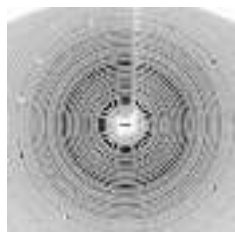
2D



3D

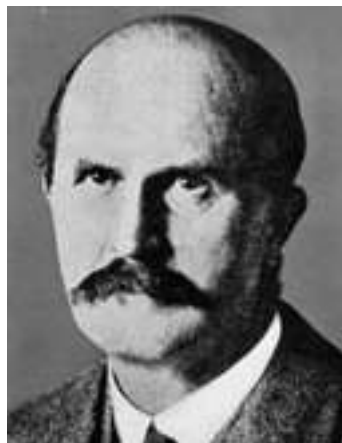
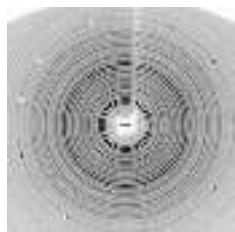


Difrakční podmínky, část druhá



intenzity !!!

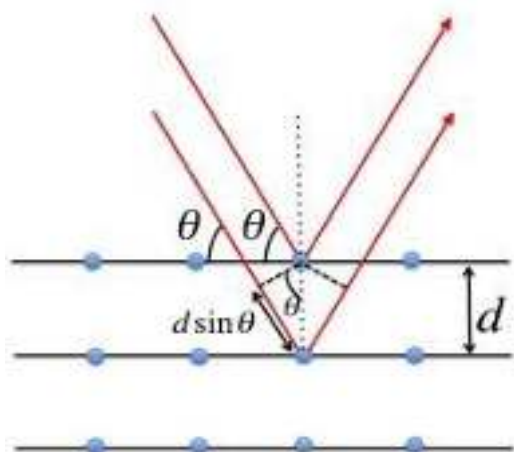
Difrakční podmínky, část druhá



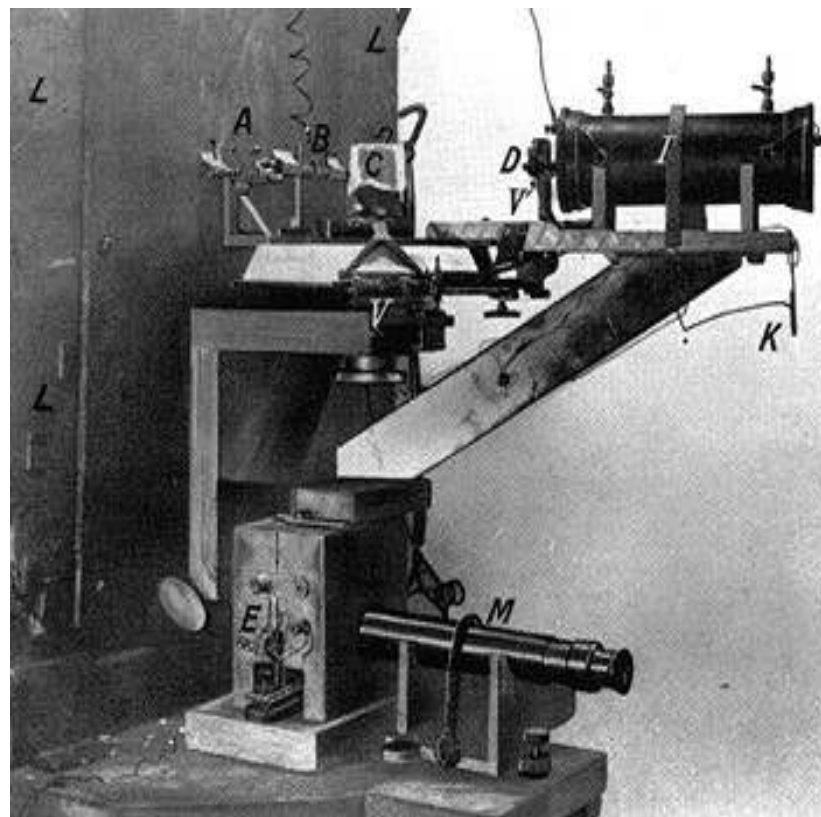
William Henry Bragg
(1862-1942)

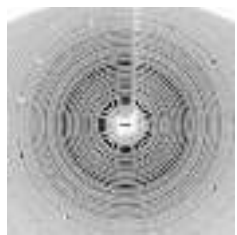


William Lawrence Bragg
(1890-1971)

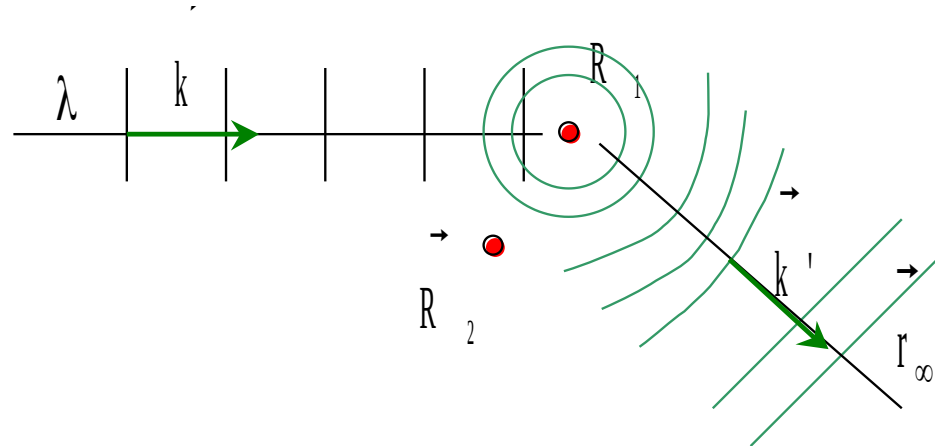


$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$





Rozptylové intermezzo



atom uvažujeme jako bodové rozptylové centrum

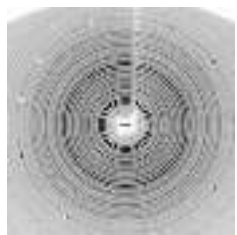
dopadající vlna: $Ae^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$ $Ae^{-i\vec{k}\vec{r}}$

$$\vec{k} = k\vec{s}_0 \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

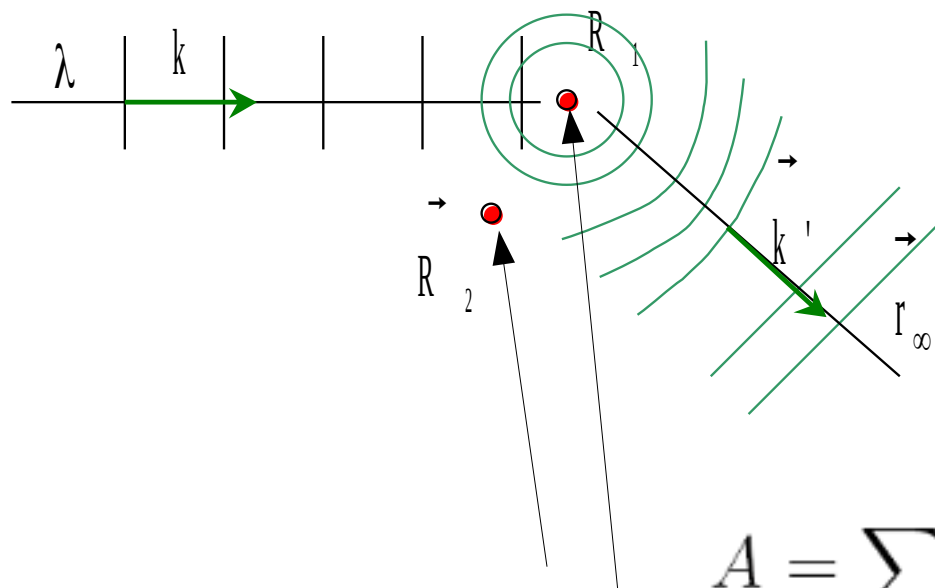
interakce: $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ $A \rightarrow A'$

rozptýlená vlna: $A'e^{-i\vec{k}'\vec{r}}$

pružný rozptyl: $k = k'$



Rozptylové intermezzo



rozptylový vektor

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}$$

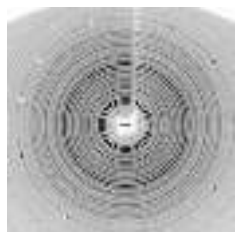
$$F_1 = \frac{A' e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}}}{A e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}} = f_1 e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} = f_1 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

$$A = \sum_n f_n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} = F(\vec{q})$$

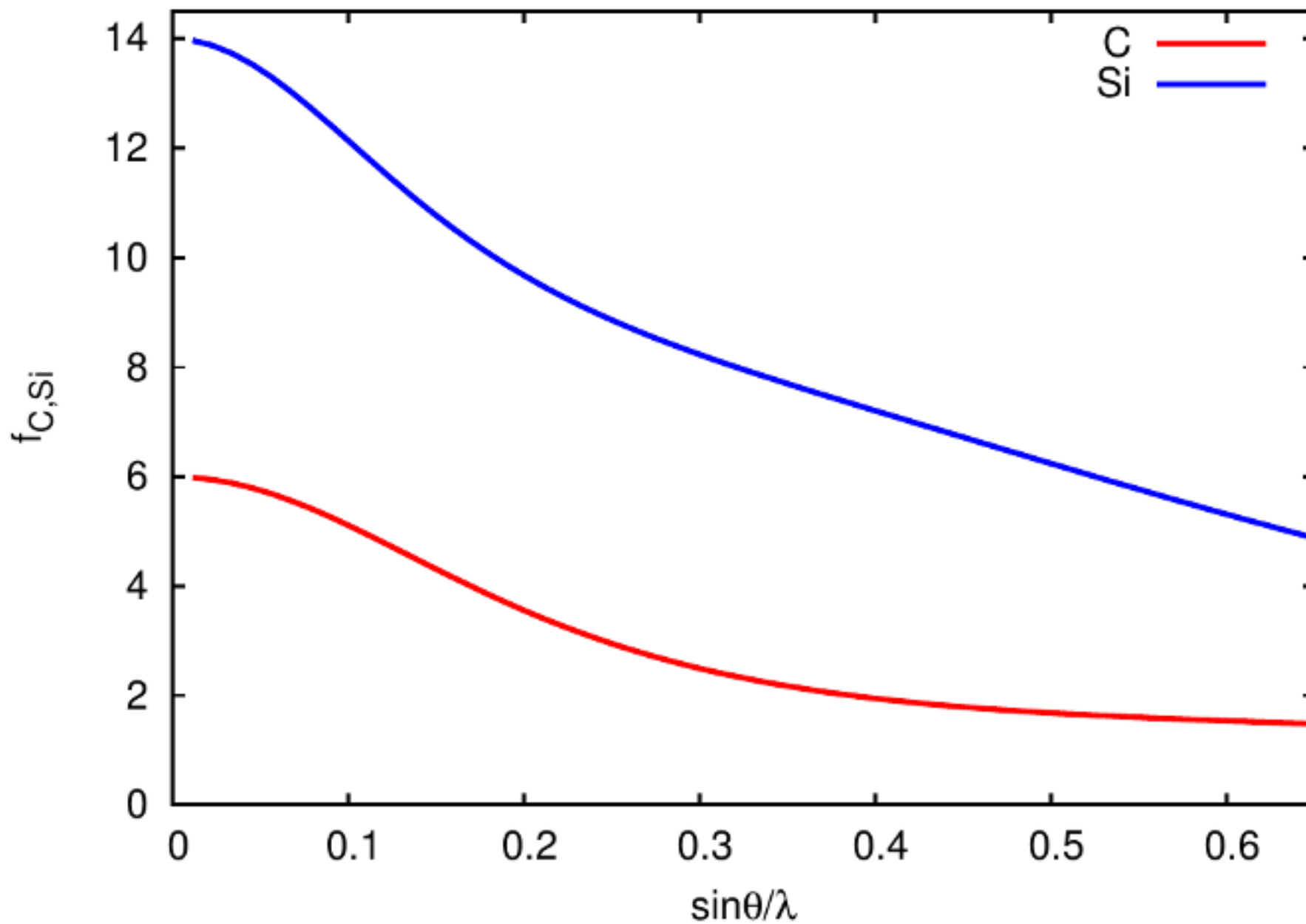
rozptylový/strukturní faktor

intenzita

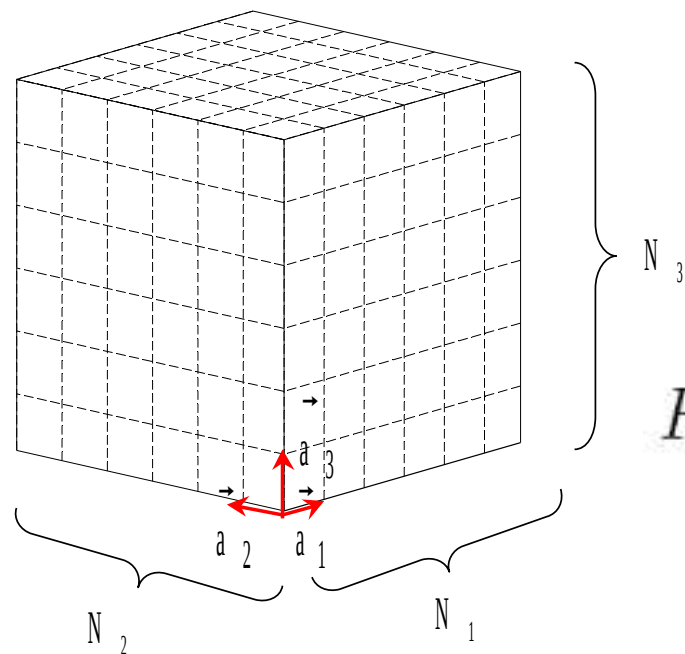
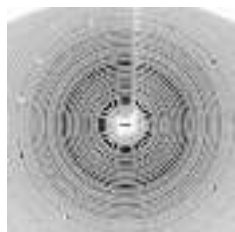
$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$



Rozptylové intermezzo



Rozptylové intermezzo



krystal – $N=N_1N_2N_3$ atomů
pravidelně uspořádaných

$$\vec{R}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-i\vec{q}\vec{R}_n}$$

$$= f \sum_{n_1} e^{-in_1\vec{q}\vec{a}_1} \sum_{n_2} e^{-in_2\vec{q}\vec{a}_2} \sum_{n_3} e^{-in_3\vec{q}\vec{a}_3}$$

$$s = \frac{Q^N - 1}{Q - 1} \quad \rightarrow \quad \frac{e^{-i\vec{q}\vec{a}_1 N_1} - 1}{e^{-i\vec{q}\vec{a}_1} - 1} = \frac{e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1} (e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1} - e^{i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1})}{e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1} (e^{-i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1} - e^{i\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1})} = \Phi \frac{\sin(\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 N_1)}{\sin(\frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1)}$$

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 \quad \frac{\vec{q}}{2}\vec{a}_1 = \pi h \quad \text{pík o výšce} \approx N^2 \quad \text{a šířce} \approx \frac{1}{N}$$

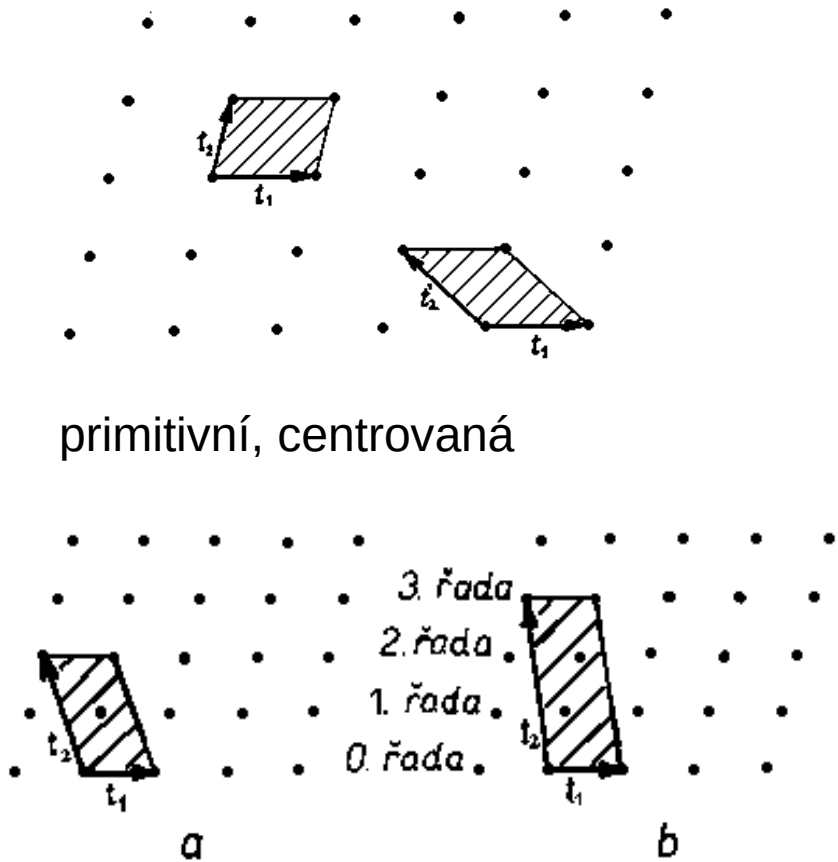
Abychom si rozuměli...

krystal - trojrozměrná translační symetrie

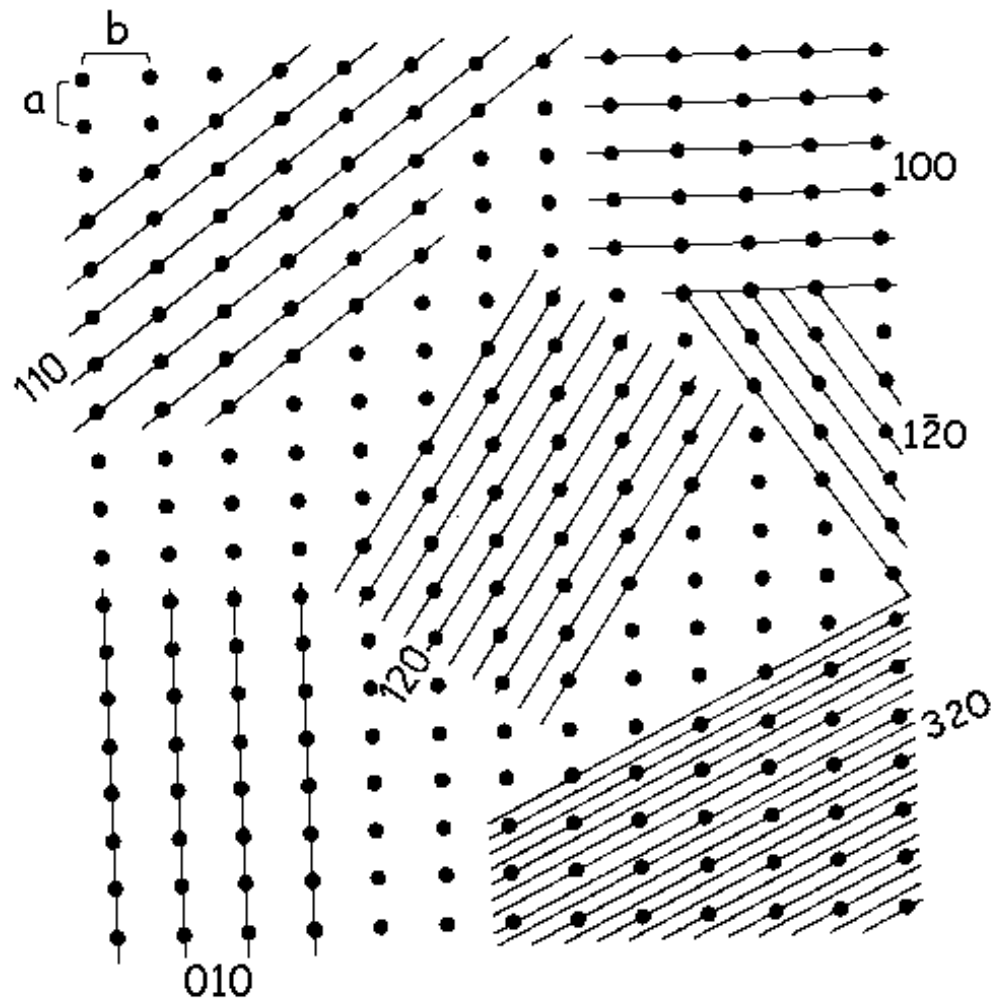
mříž - trojrozměrně periodická množina bodů

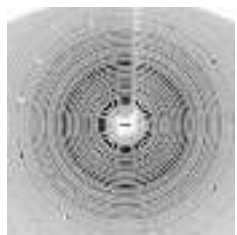
struktura - prostorové rozmístění atomů

základní buňka

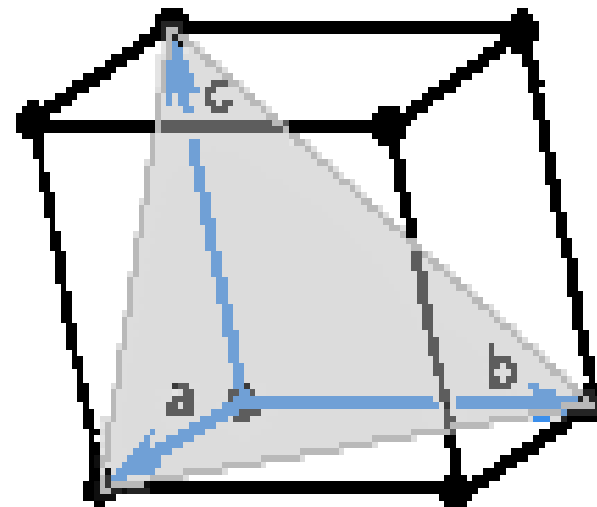
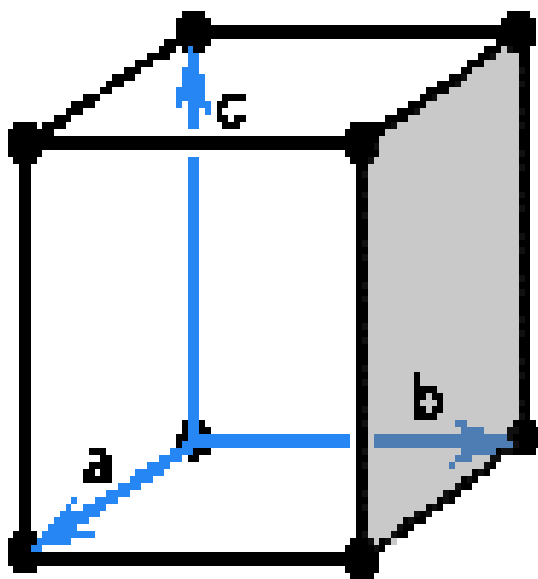


Millerovy indexy rovin





Abychom si rozuměli...



body v reciprokém prostoru



roviny v přímém prostoru

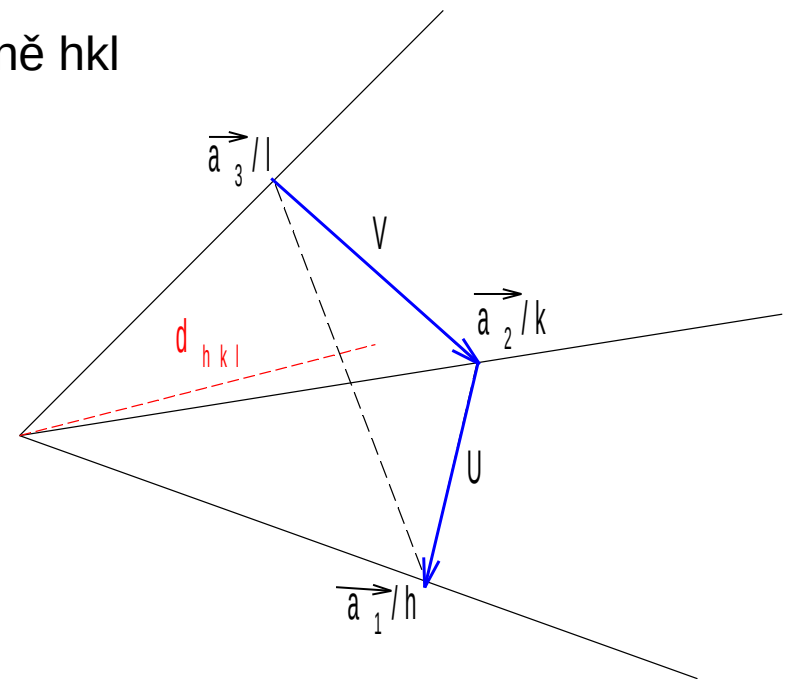
Difrakční podmínky, část druhá

- $B_{hkl}^{\vec{}} = hb_1^{\vec{}} + kb_2^{\vec{}} + lb_3^{\vec{}}$ je kolmý k rovině hkl

(skalární součin s V a U je roven nule)

- vzdálenost roviny hkl od počátku je

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|B_{hkl}^{\vec{}}|}$$



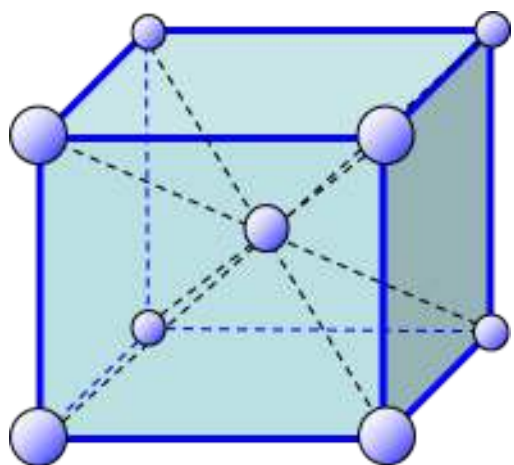
body v reciprokém prostoru



roviny v přímém prostoru

Difrakční podmínky, část druhá

strukturní faktor pro bcc mřížku



$$(0, 0, 0)$$
$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

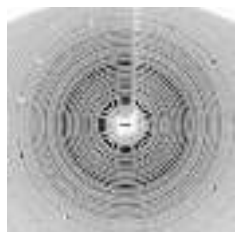
$$F(\vec{q}) = F(\vec{B}_{hkl}) = \sum_n f_n e^{-i\vec{B}_{hkl} \cdot \vec{r}_n}$$

$$\vec{B}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

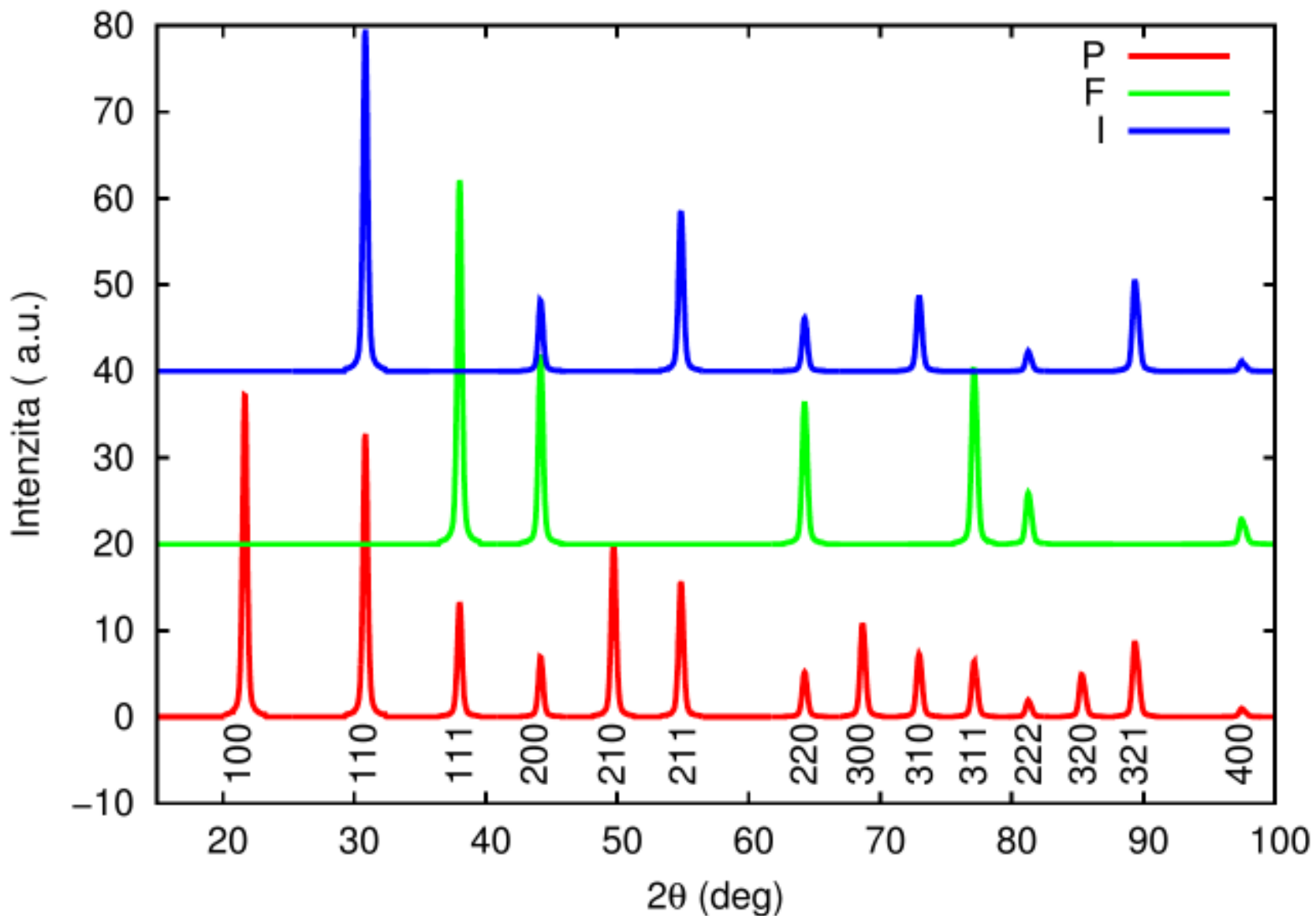
$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right) \quad \vec{r}_1 = (0, 0, 0)$$
$$\vec{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right) \quad \vec{r}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$$
$$\vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$$

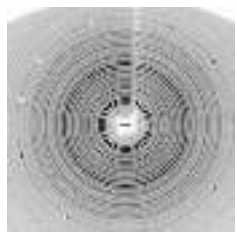
$$F(\vec{B}_{hkl}) = f (1 + e^{-i\pi(h+k+l)})$$

$$\begin{aligned} &\rightarrow F(\vec{B}_{hkl}) = 0 \quad \text{pro } h + k + l = 2n + 1 \\ &\rightarrow F(\vec{B}_{hkl}) = 2f \quad \text{pro } h + k + l = 2n \end{aligned}$$

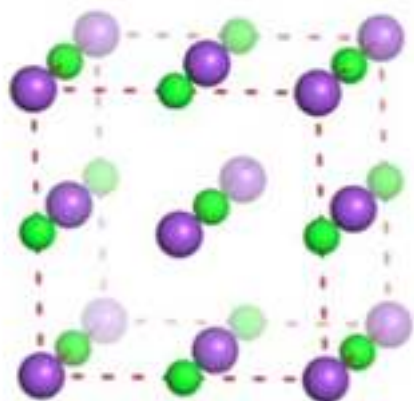


Difrakční podmínky, část druhá



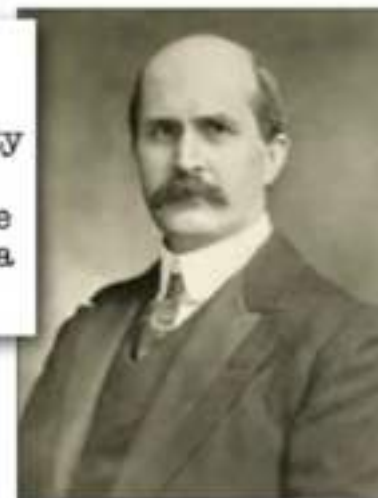


Difrakční podmínky, část druhá

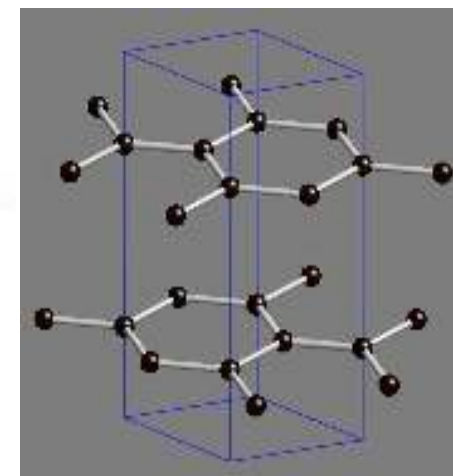
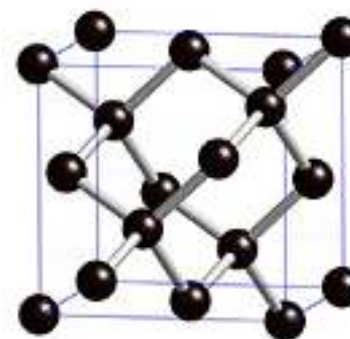


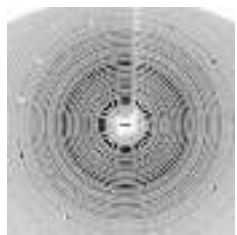
Bragg (in Nature in 1927):

'In sodium chloride there appear to be no molecules represented by NaCl. The equality in number of sodium and chloride atoms is arrived at by a chess-board pattern of these atoms; it is a result of geometry and not of a pairing off of the atoms.'



William H Bragg



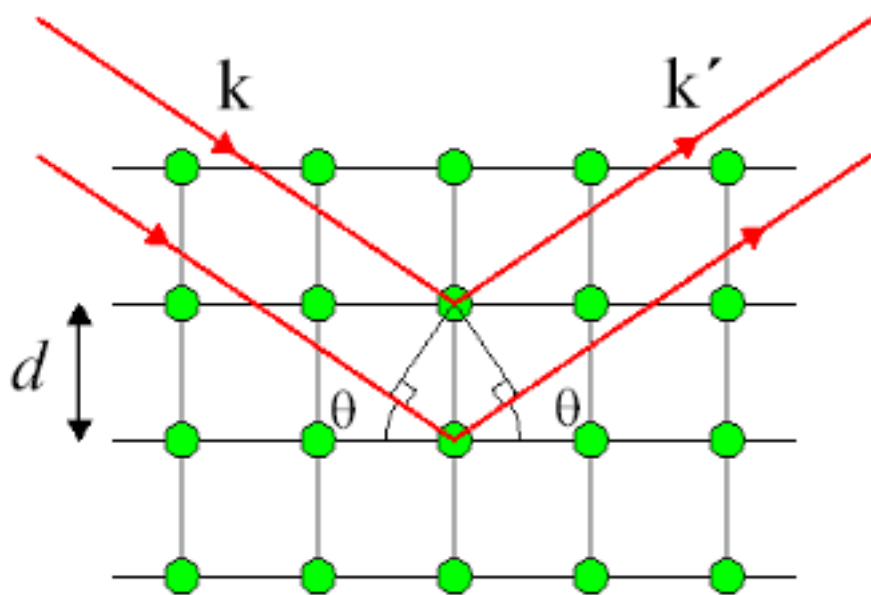


Difrakční podmínky

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = \vec{B}_{hkl}$$

Bragg

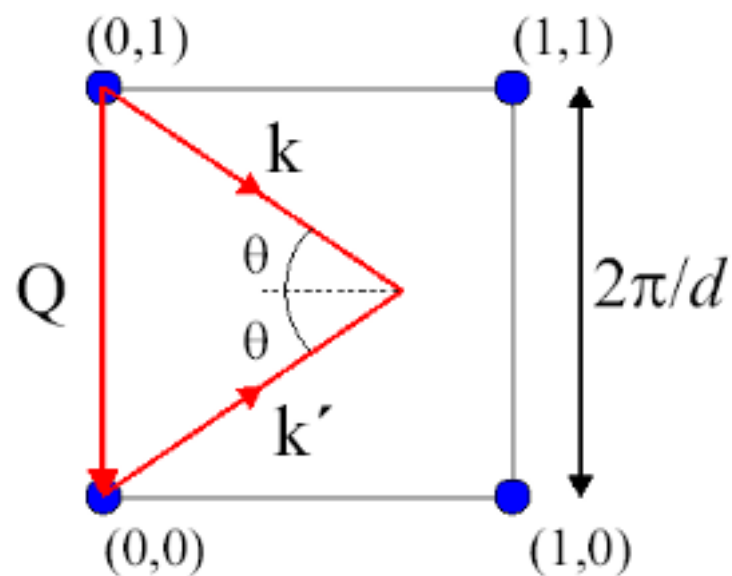
$$\lambda = 2d \sin \theta$$



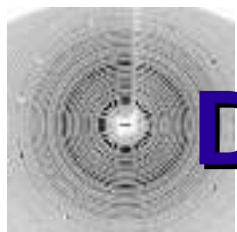
Real

Laue

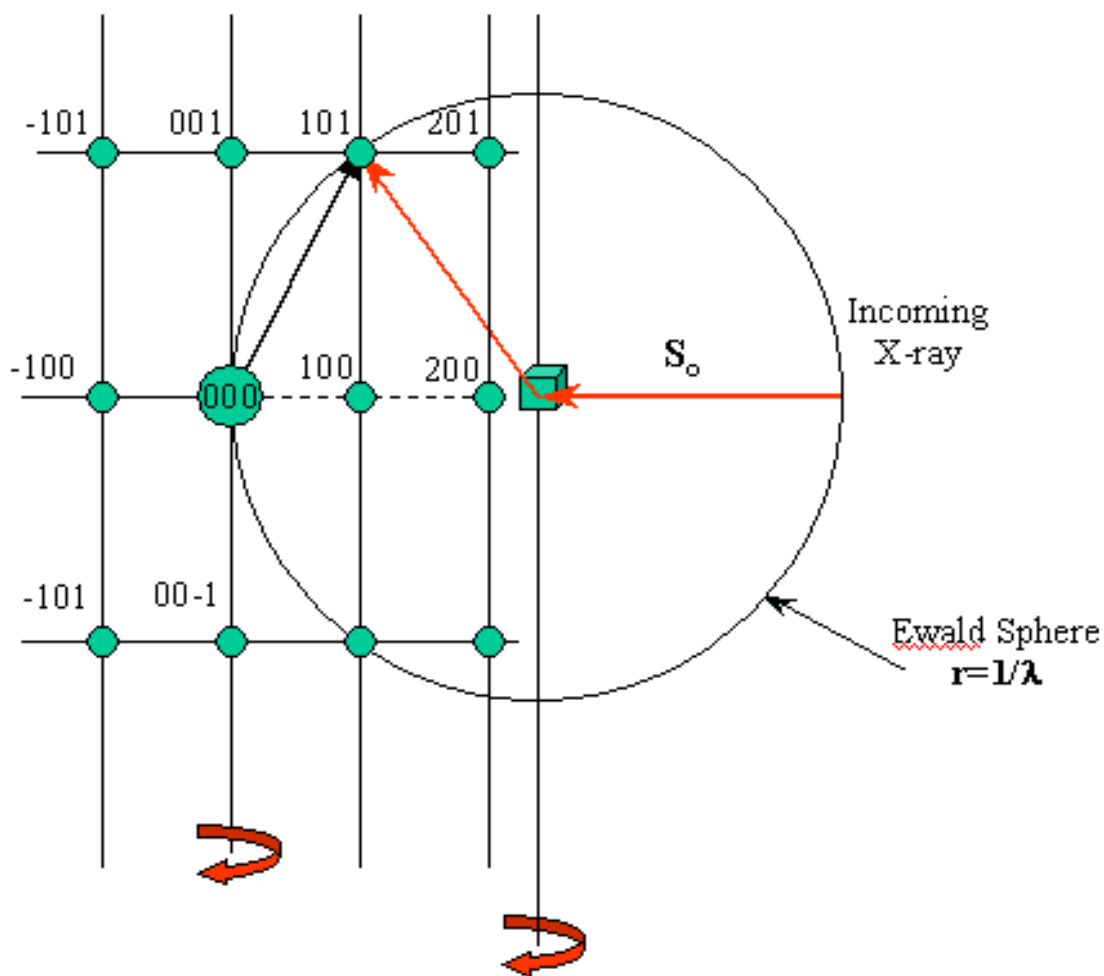
$$Q = G$$



Reciprocal

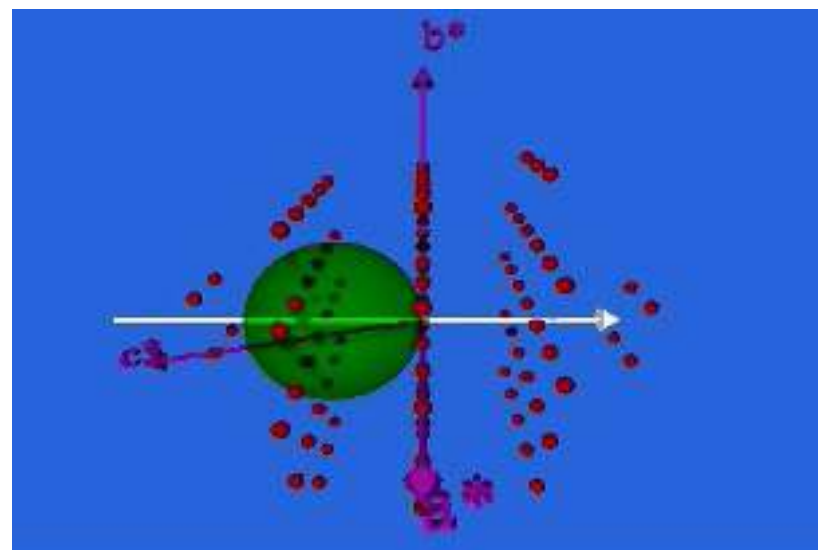


Difrakční podmínky – Ewaldova koule



(rotace monokrystalu = rotace reciproké mříže)

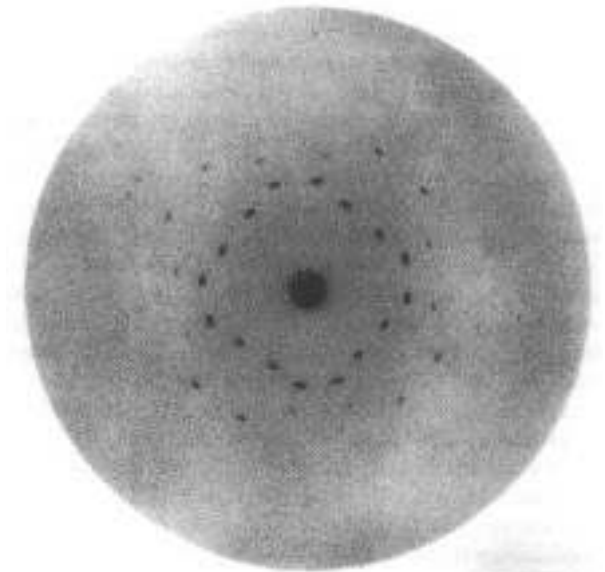
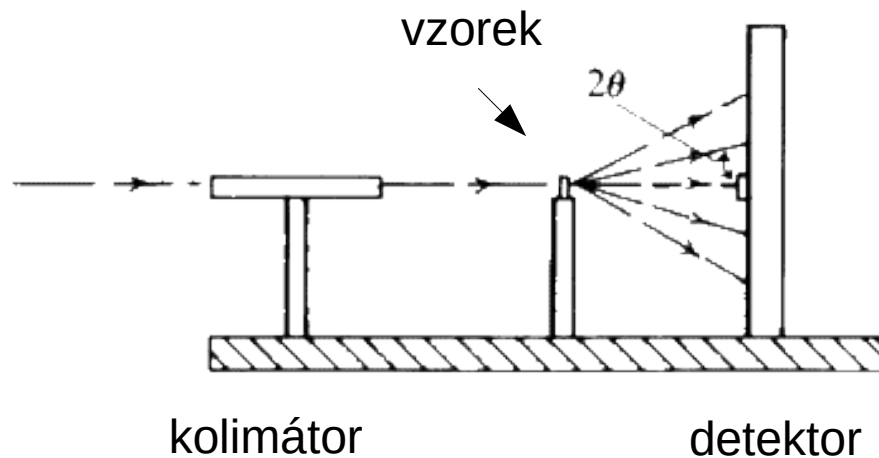
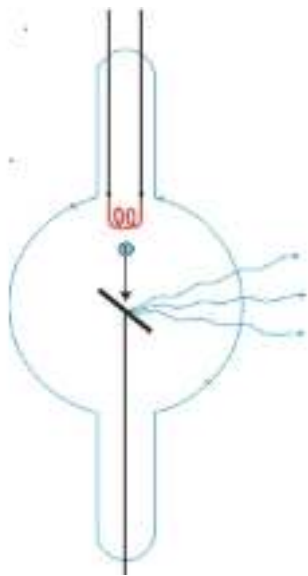
1. krystal umístíme do středu kulové plochy o poloměru $1/\lambda$
2. do počátku umístíme počátek reciproké mříže
3. leží-li nějaký bod reciproké mříže na kulové ploše, jsou splněny difrakční podmínky a můžeme pozorovat difrakční maximum



Difrakční experimenty

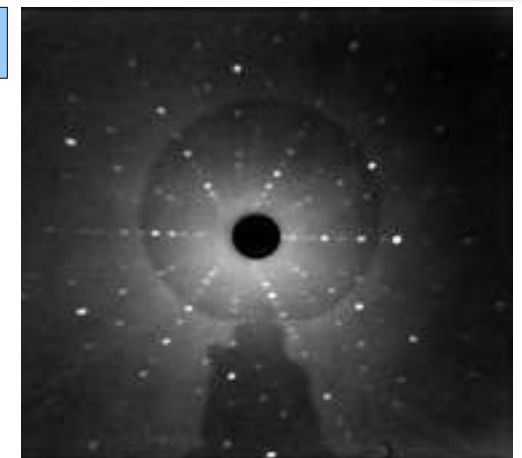
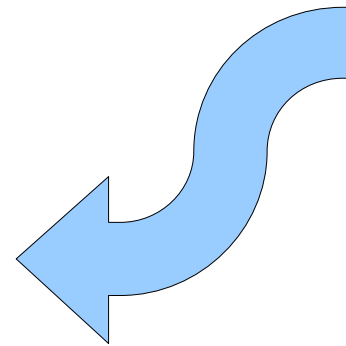
Laueho metoda

bílé rtg.záření, monokrystalový vzorek



symetrické uspořádání difrakčních stop

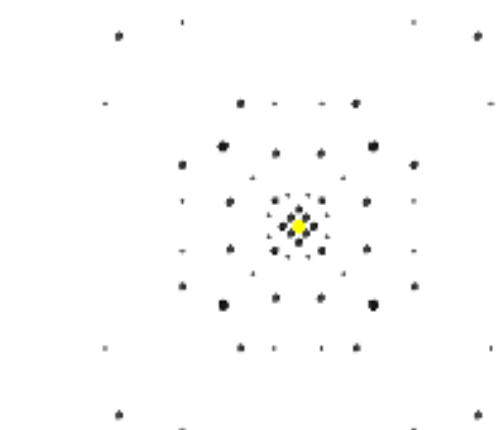
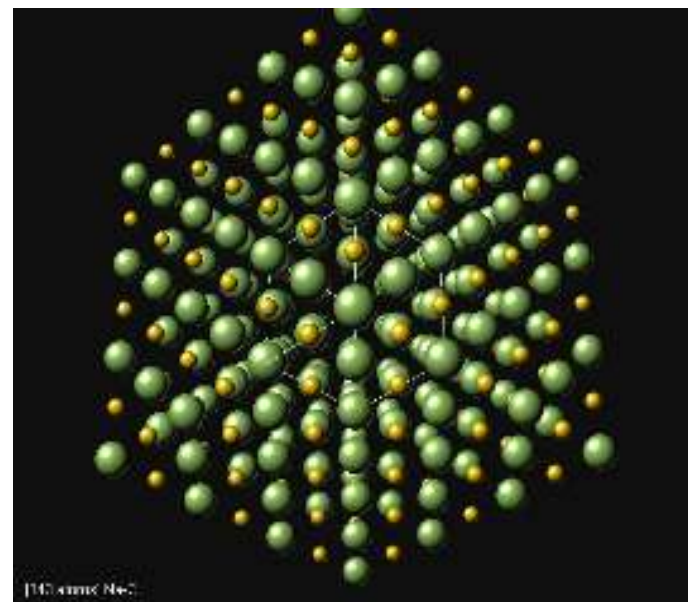
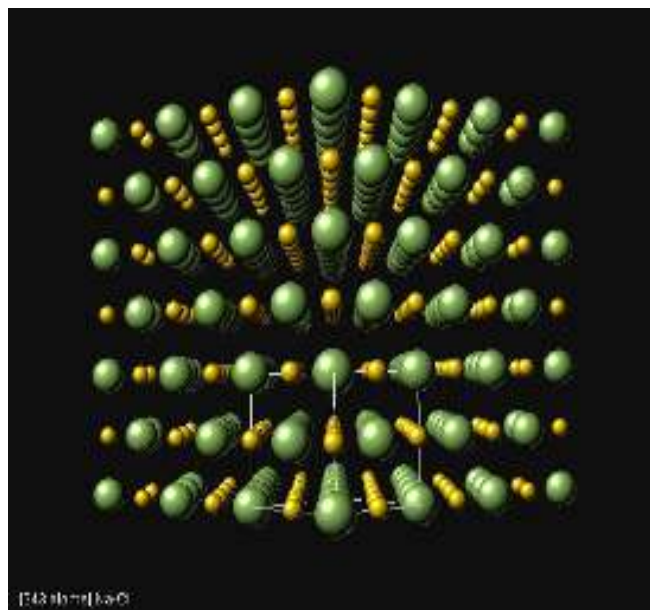
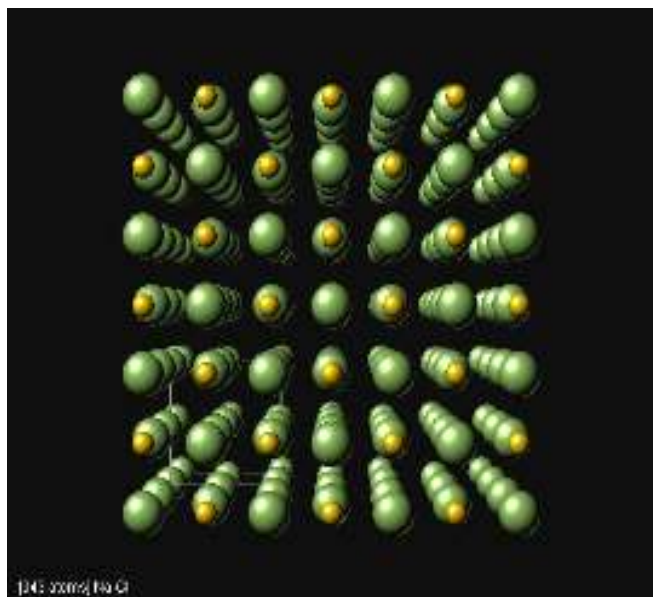
monochromatizace rtg.záření



Difrakční experimenty

Laueho metoda

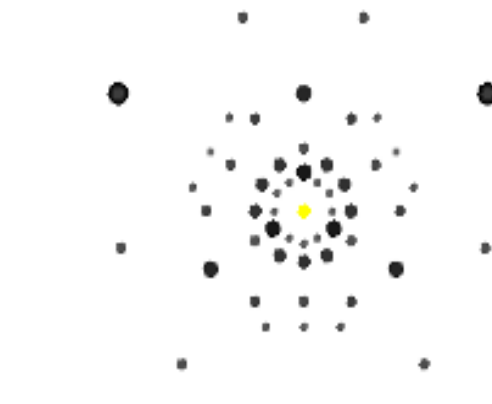
orientace krystalů



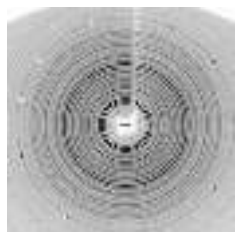
100



110



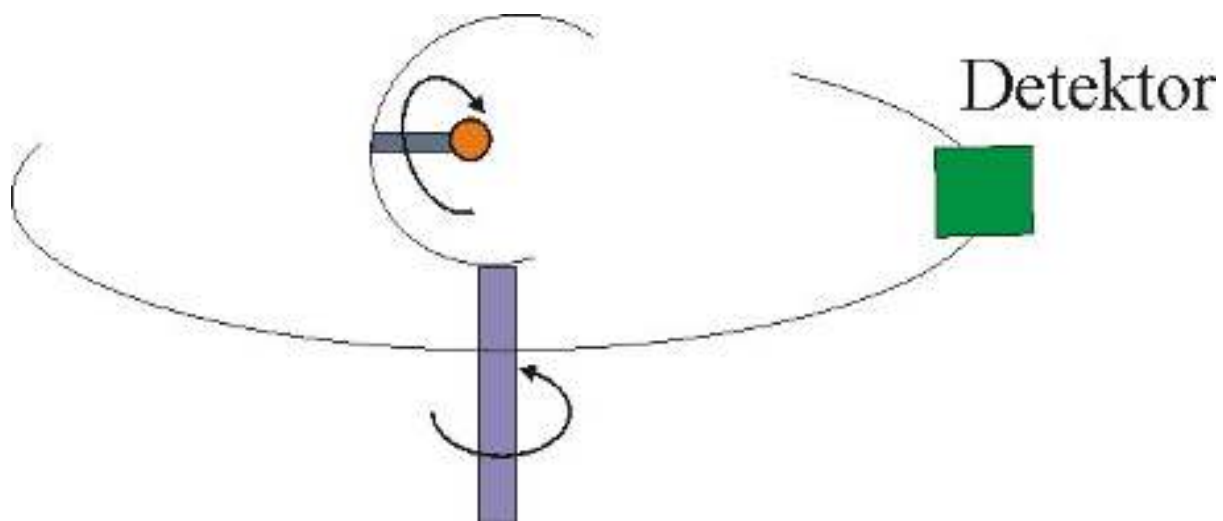
111



Difrakční experimenty

Difrakce na monokrystalu – monochromatické záření

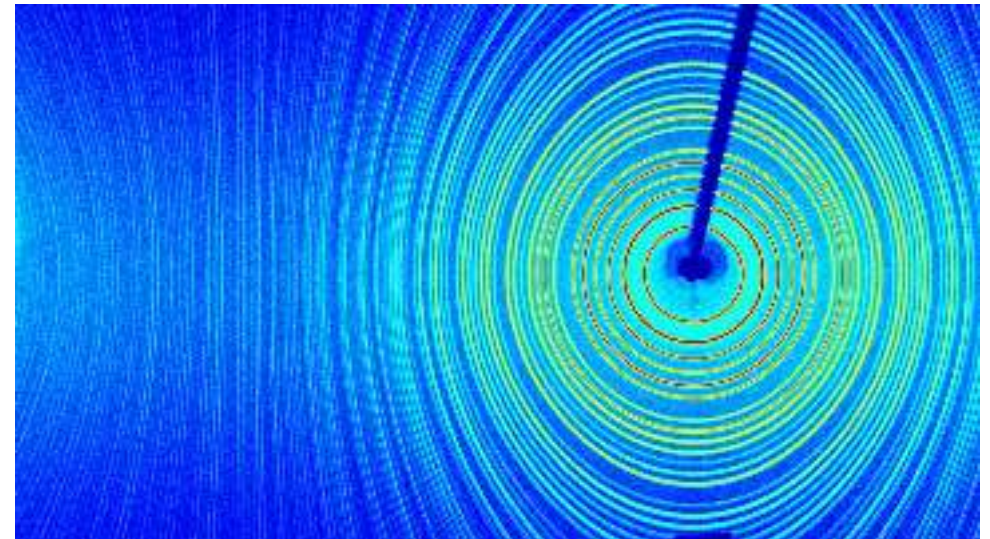
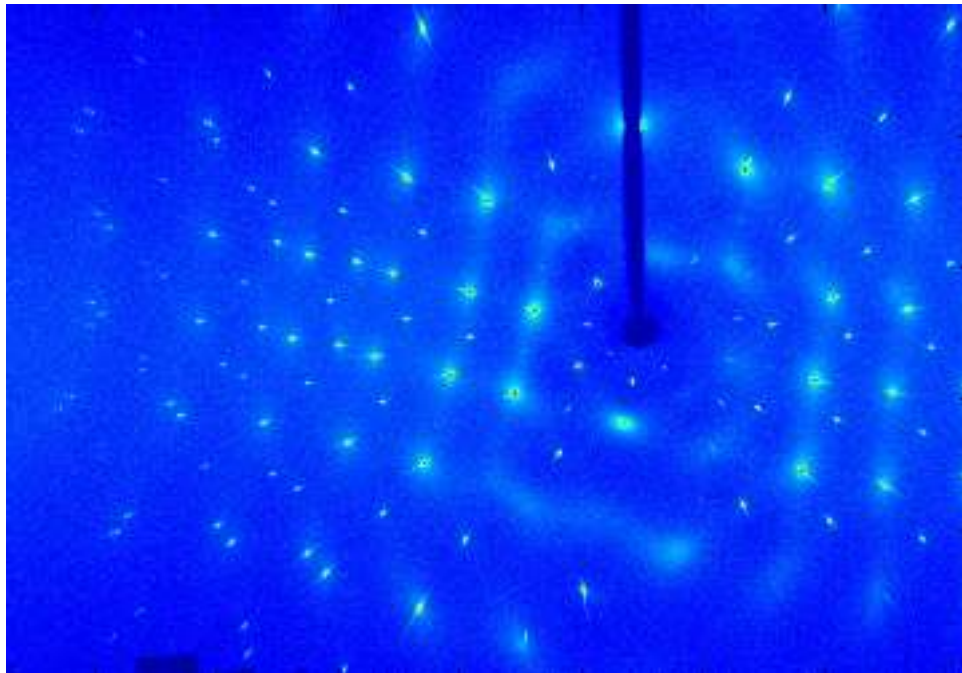
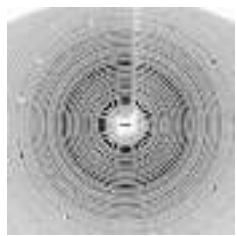
potřeba otáčet/naklánět vzorek



čtyřkruhový difraktometr

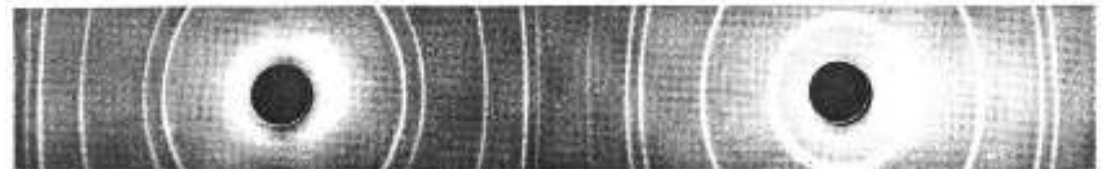
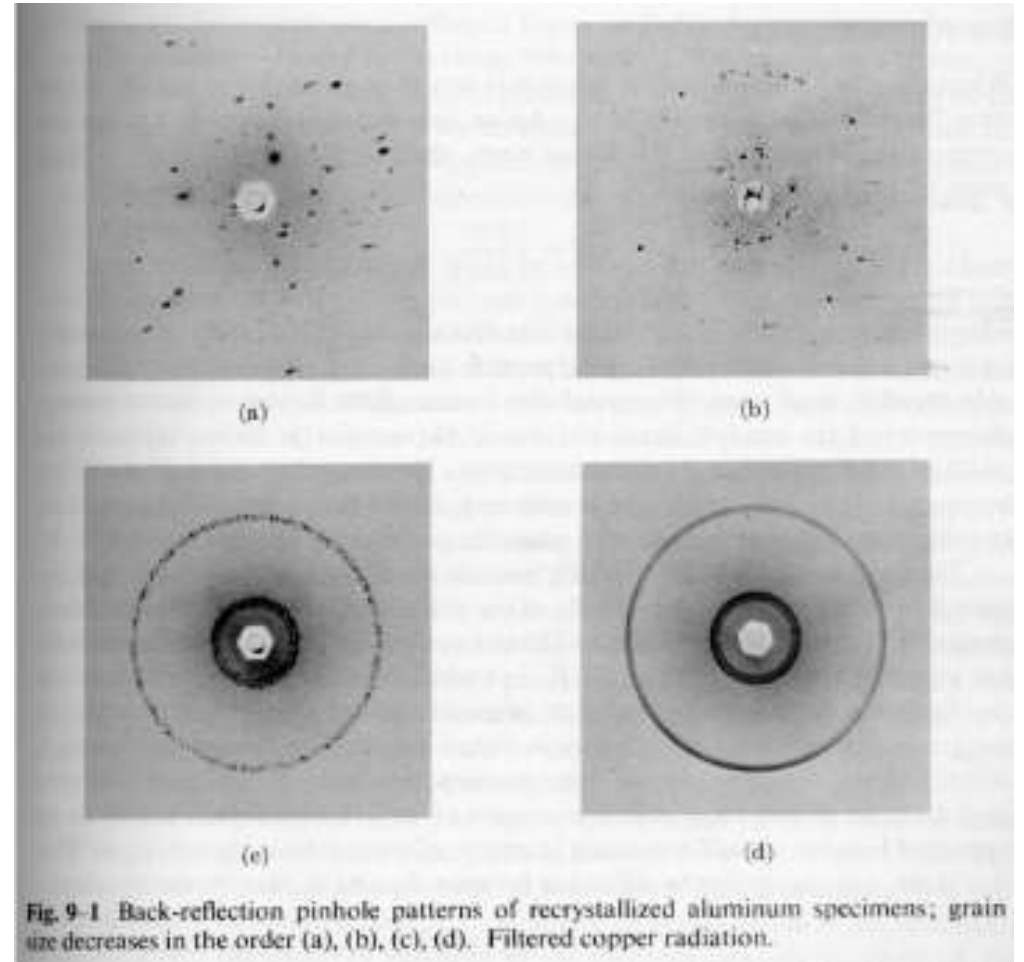
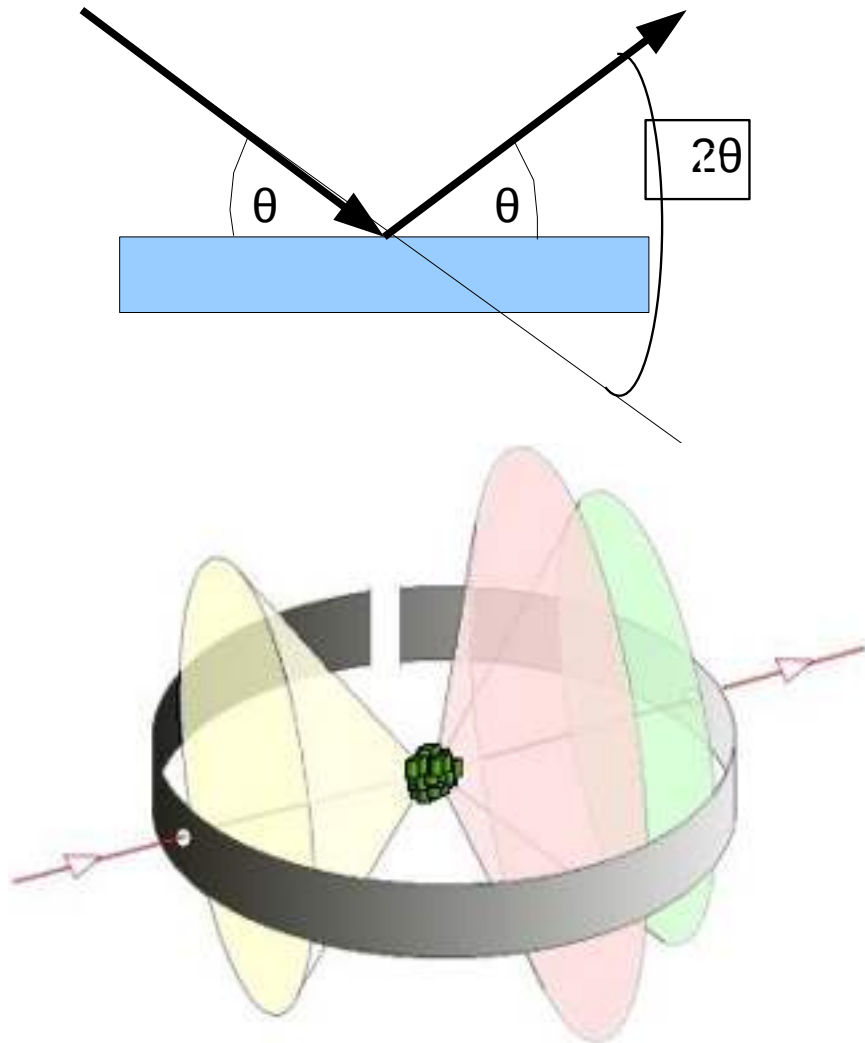


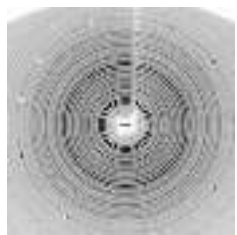
Difrakční experimenty



Difrakční experimenty

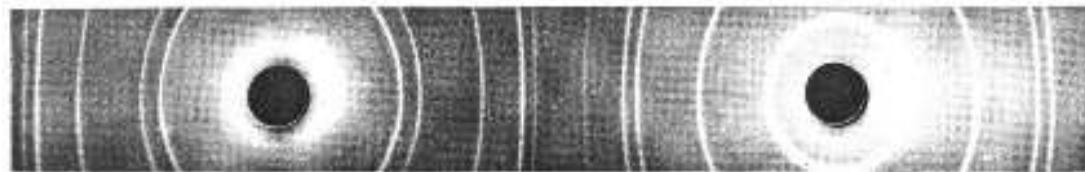
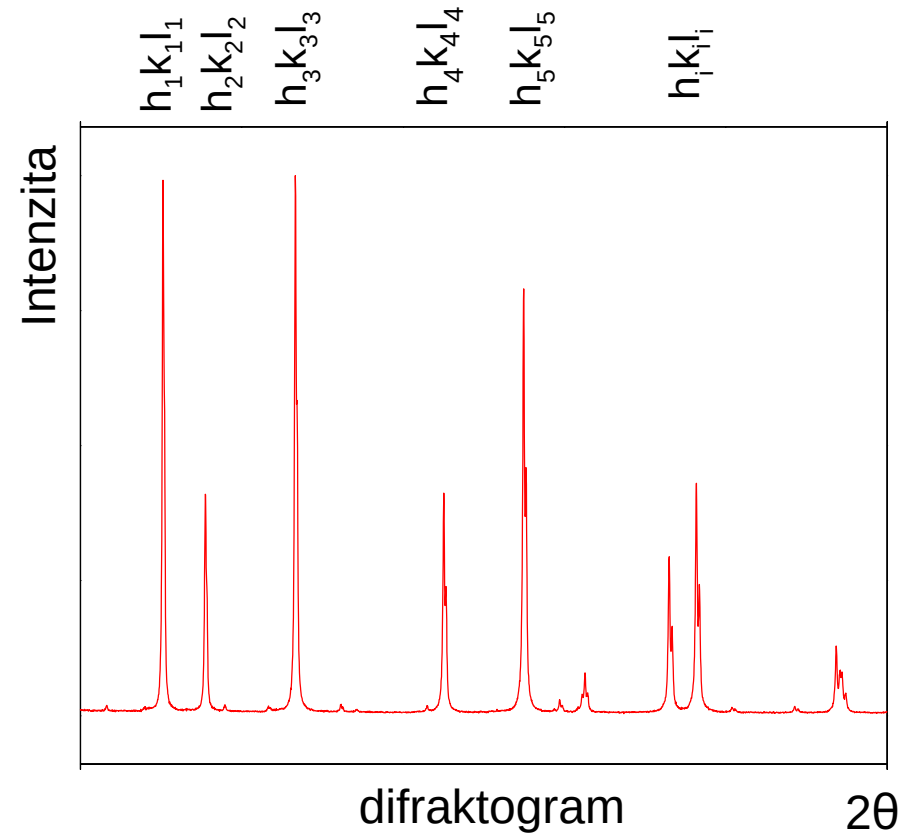
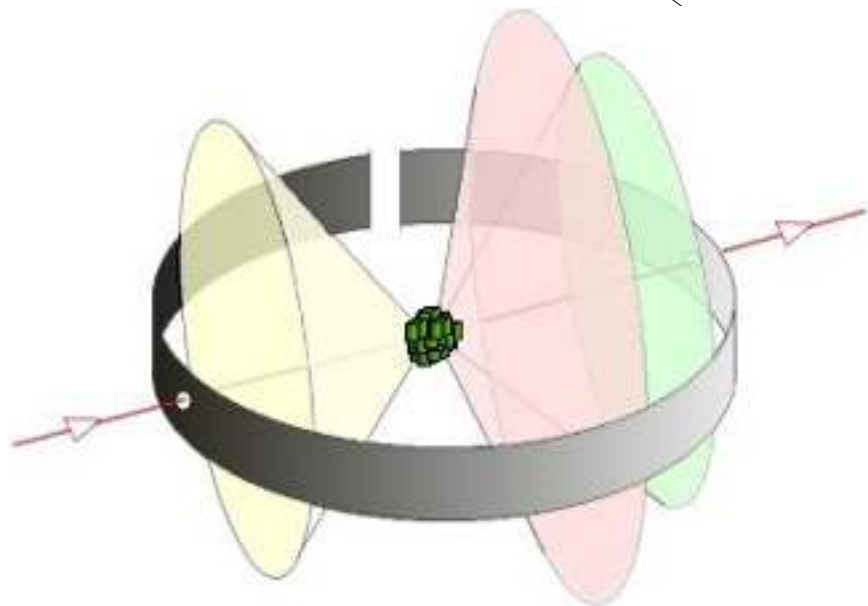
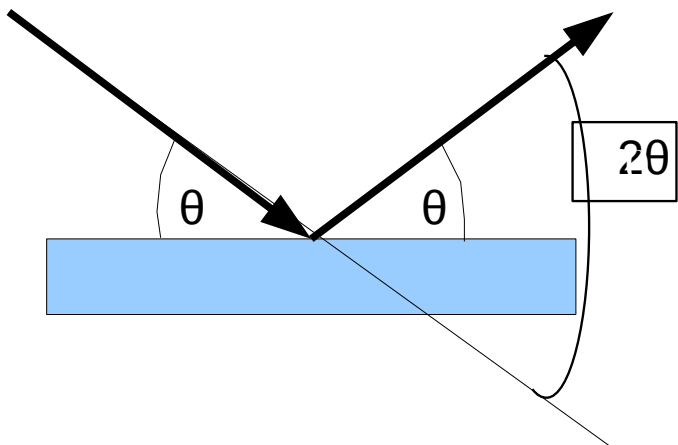
Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření



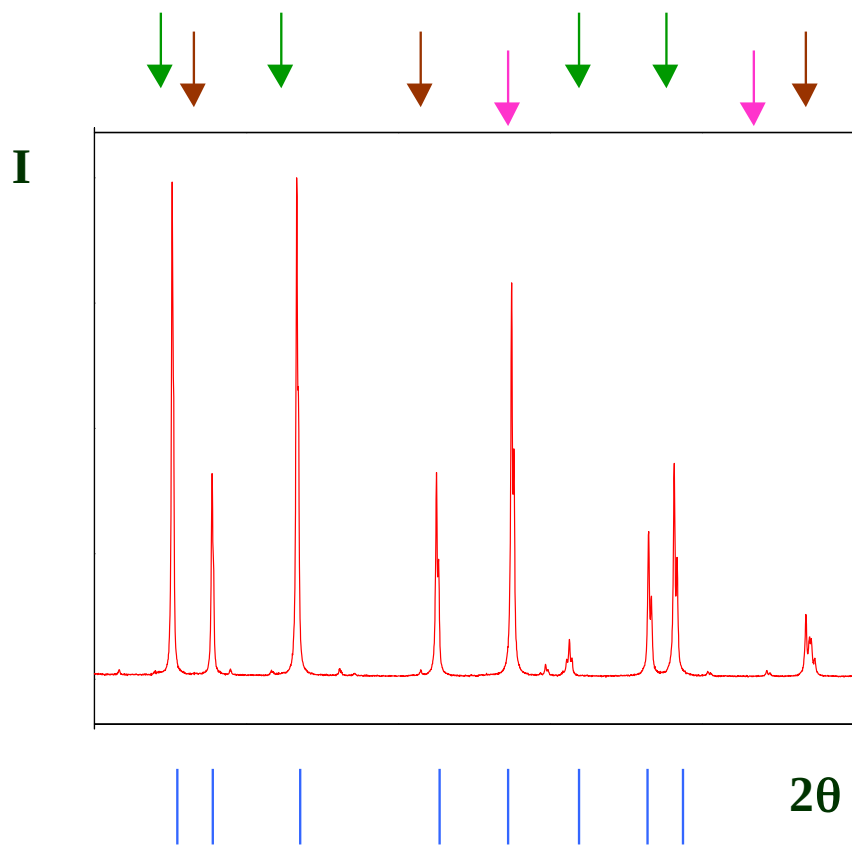
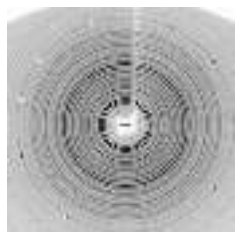


Difrakční experimenty

Prášková rtg. difrakce – monochromatické záření



Difrakce a krystalová struktura



úplná informace o struktuře látky

Co lze zjistit z difrakčního záznamu

Polohy

geometrie krystalové mříže

poruchy krystalové mříže,
makroskopická napětí

kvalitativní fázová analýza

Intenzity

struktura krystalové mříže

ozářený objem vhodně
orientovaných krystalitů

přednostní orientace krystalitů

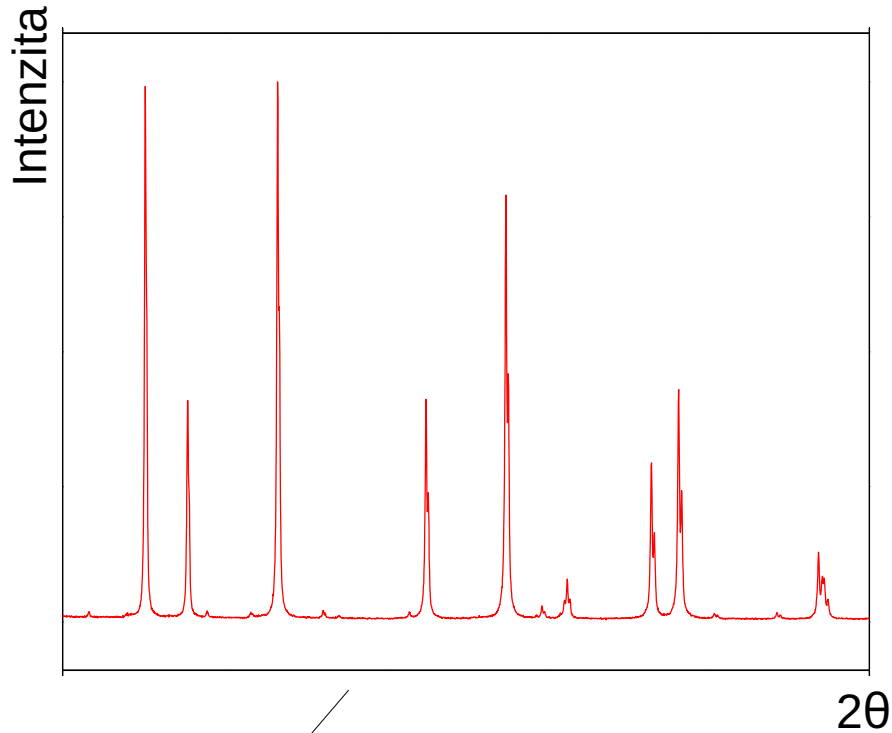
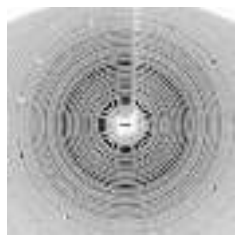
kvantitativní fázová analýza

Tvar maxim

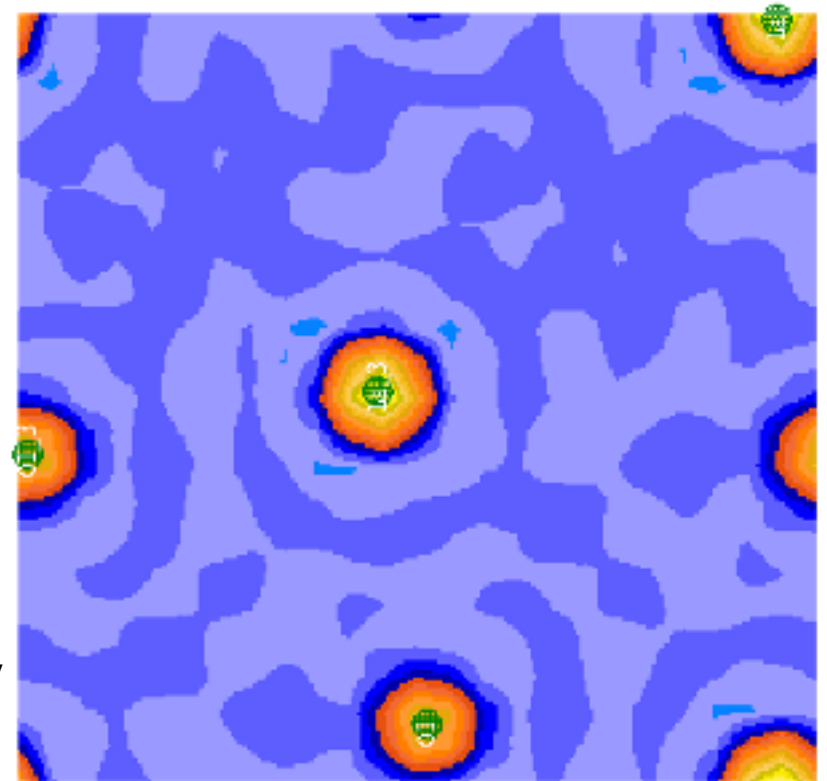
velikost difraktujících částic

poruchy krystalové mříže,
makroskopická napětí

Difrakce a krystalová struktura



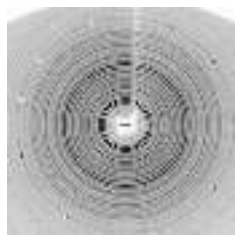
mapa elektronové hustoty



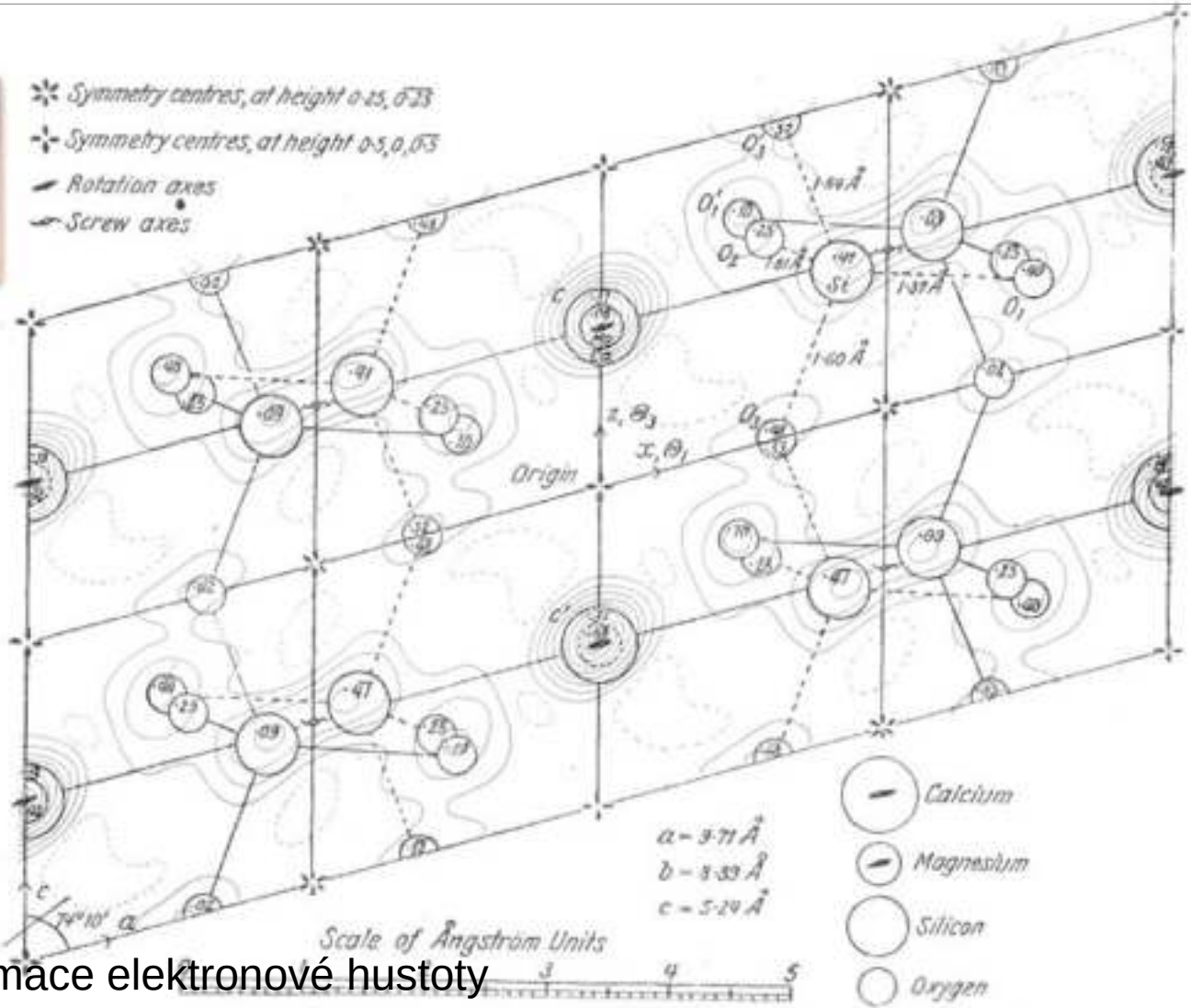
Intenzita ~ Fourierova transformace elektronové hustoty

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$

Difrakce a krystalová struktura

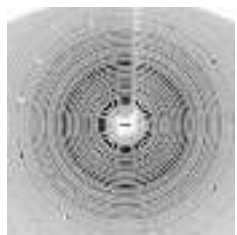


Diopside
CaMg(SiO3)2



Intenzita ~ Fourierova transformace elektronové hustoty

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$



Difrakce a krystalová struktura

Elektromagnetické vlnění

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t)}$$

amplituda

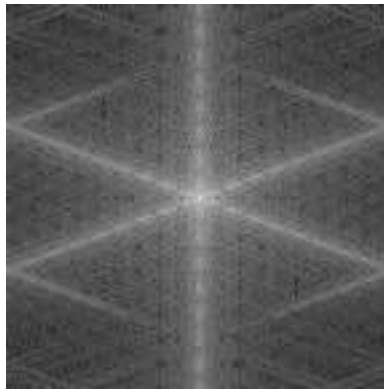
$$I = |\vec{E}(\vec{r}, t)|^2 = E_0^2$$

intenzita

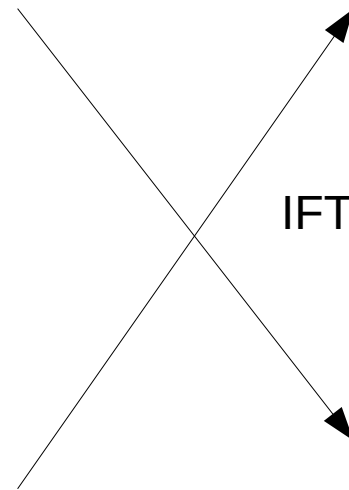
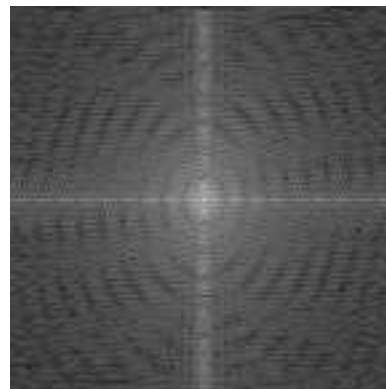
A



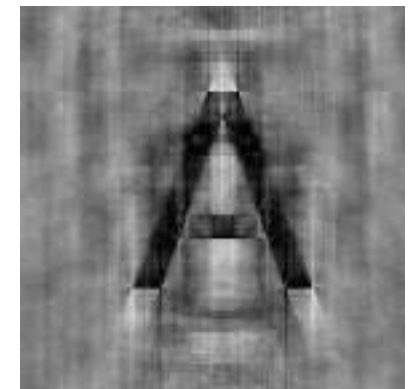
FT



B



IFT



“prohození”
fází



Proč potřebuje znát strukturu?

- Biologie
- Chemie
- Fyzika
- Nové materiály

Materiál

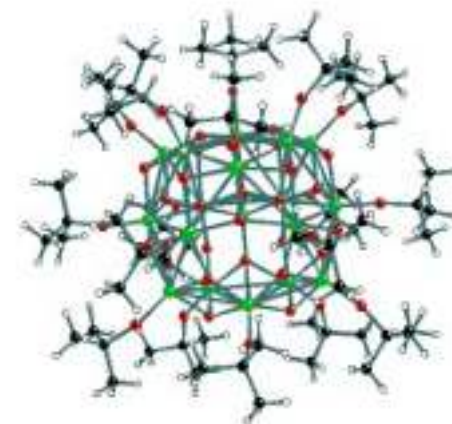
- Mineralogie

Vznik, příprava, historie

Vlastnosti

Funkce

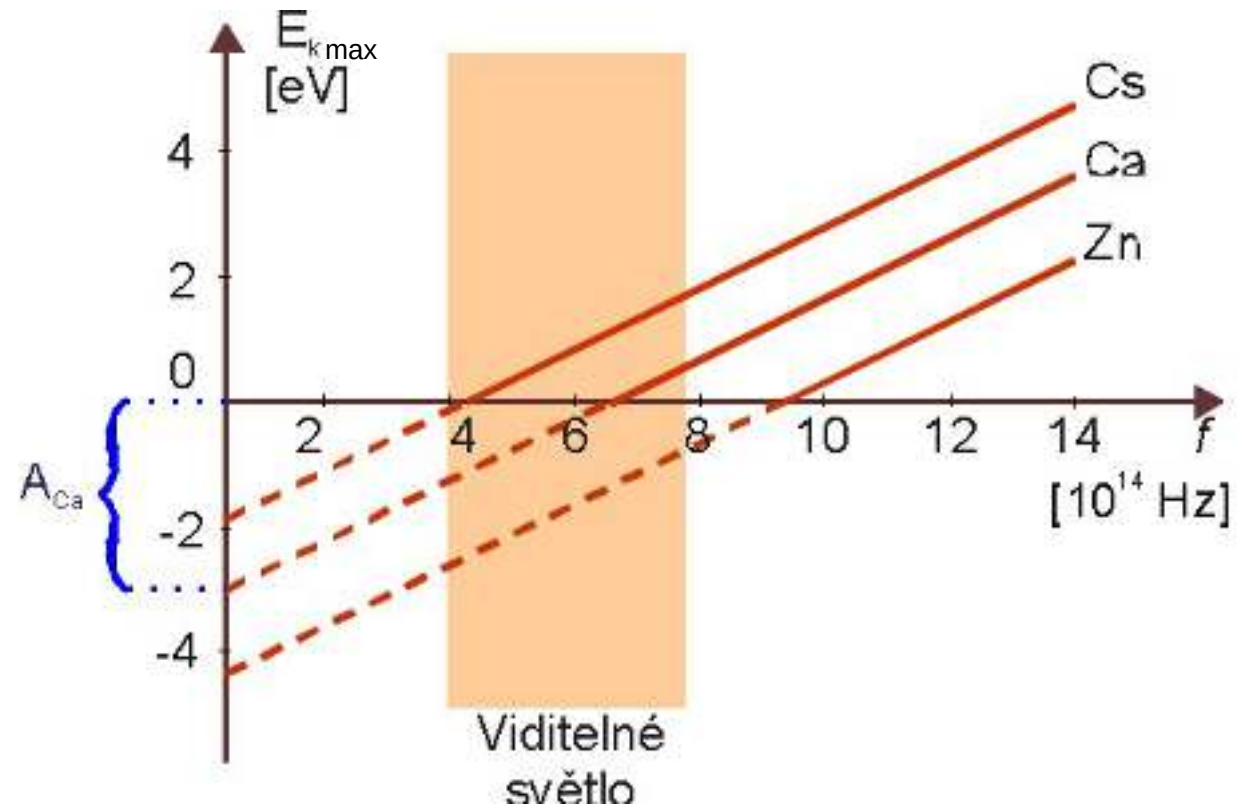
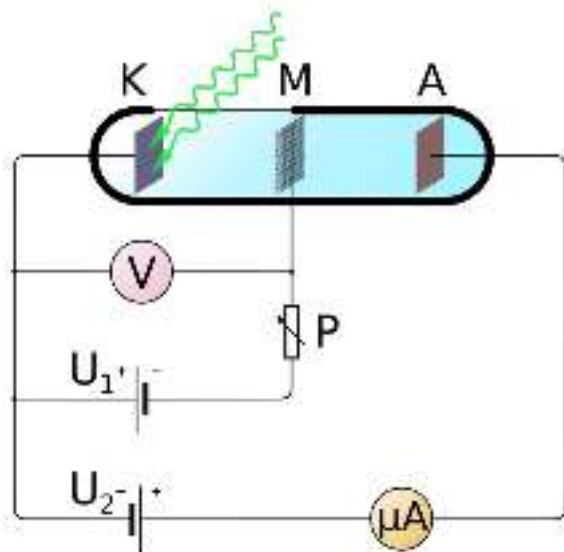
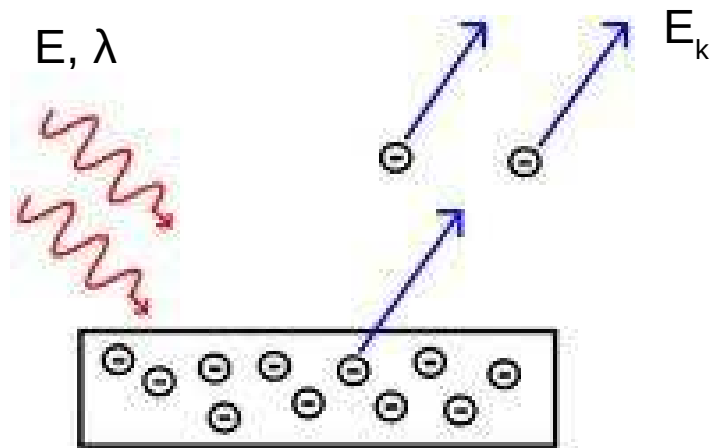
Struktura



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna

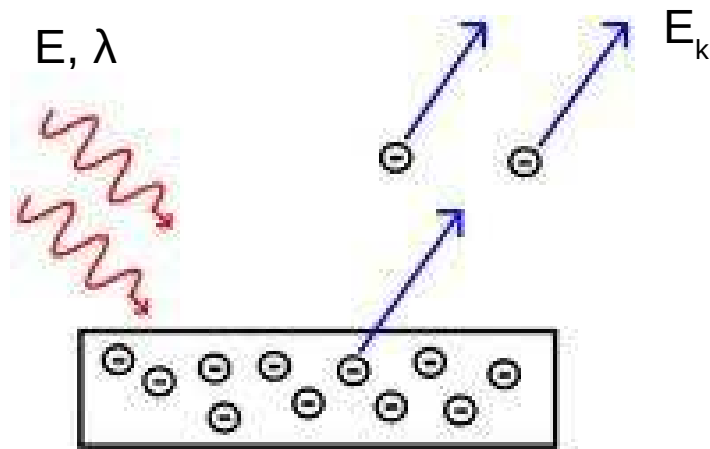
Fotoelektrický jev



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

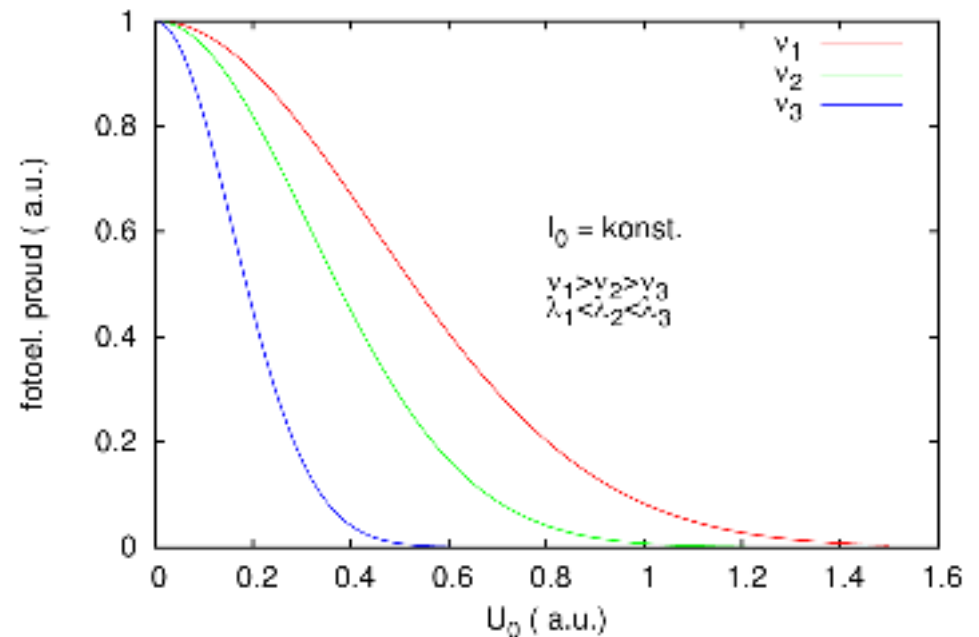
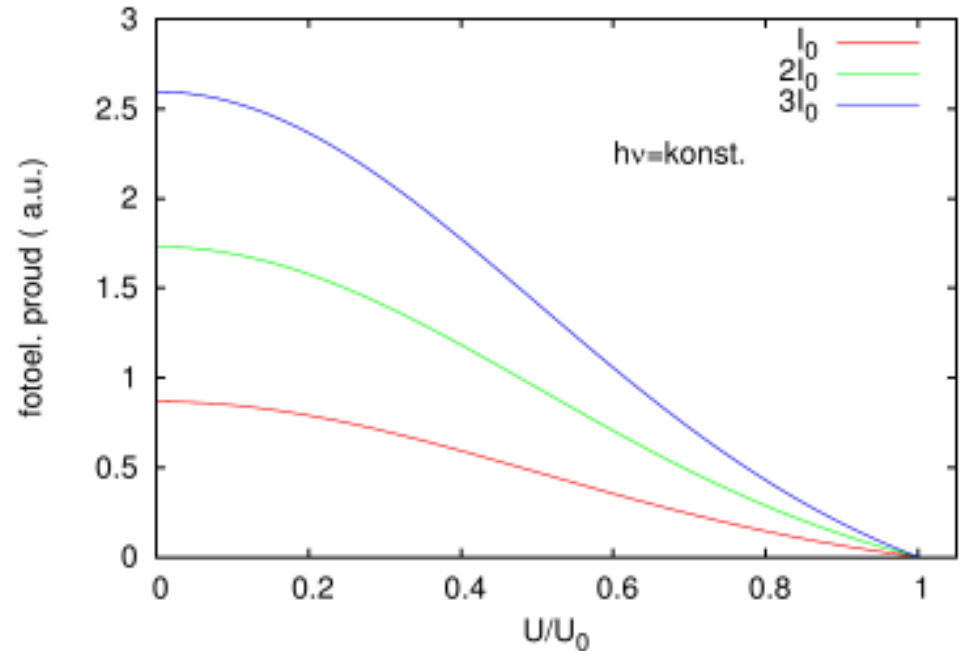
Dualita částice -vlna

Fotoelektrický jev



vlnová teorie nevyhovuje:

1. energetické spektrum emitovaných e^- **nezávisí** na intenzitě dopadajícího světla
2. energie fotoelektronů **závisí** na vlnové délce dopadajícího záření
3. časové rozmezí mezi dopadem fotonu a emisí fotoelektronu je velmi malé (< 3 ns)

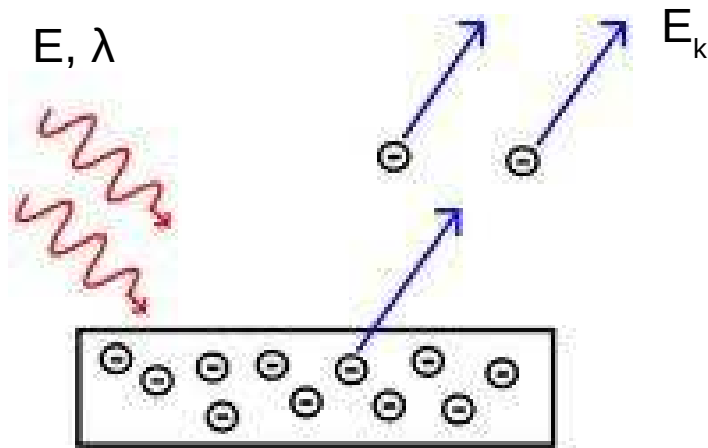


foton se chová jako částice, nikoliv jako elmag.vlna !!

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna

Fotoelektrický jev



$$E = h\nu = W + E_k$$

Planckova kvantová hypotéza

dopadající foton

výstupní práce

maximální E_k fotoelektronu

Příklad: Jaká je maximální kinetická energie fotoelektronů pro draslík ($W=2\text{eV}$) při dopadu UV záření $\lambda=3500 \text{ \AA}$?

Řešení:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 5.7 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.6 \text{ eV} \quad E_k = h\nu - W = 1.6 \text{ eV}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

geometrická optika

Fermatův princip (šíření paprsků)

$$T = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_A^B \frac{ds}{v}$$

$$\delta T = \delta \int_A^B \frac{ds}{v} = 0$$

(Eikonalová rovnice)

klasická mechanika

Maupertius – Jacobiho princip (trajektorie)

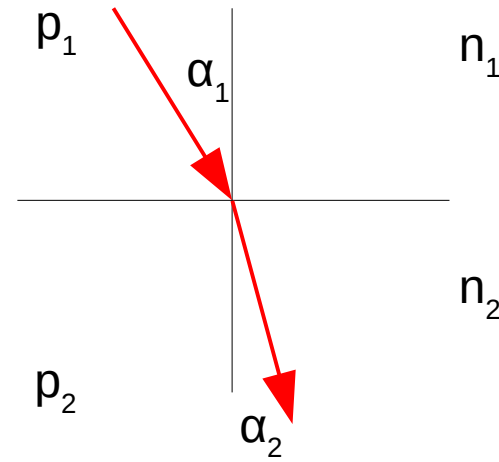
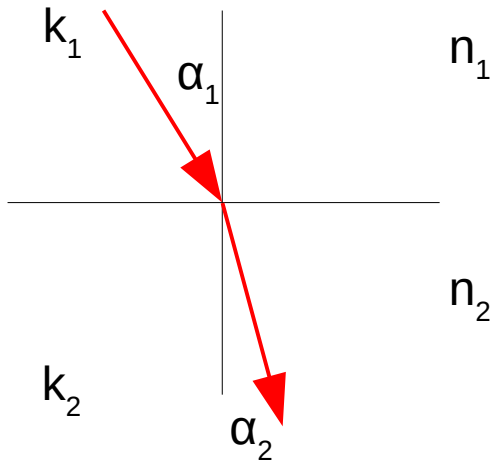
$$\delta \int_A^B v ds = 0$$

(Hamiltonova-Jacobiho rovnice)

průmočaré šíření, odraz, lom,....

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

zákon lomu



$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$$

$$k_{1,2} = n_{1,2}K = n_{1,2} \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$k_1 \sin \alpha_1 = k_2 \sin \alpha_2$$

$$k_1^{\parallel} = k_2^{\parallel}$$

$$p_1^{\parallel} = p_2^{\parallel}$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

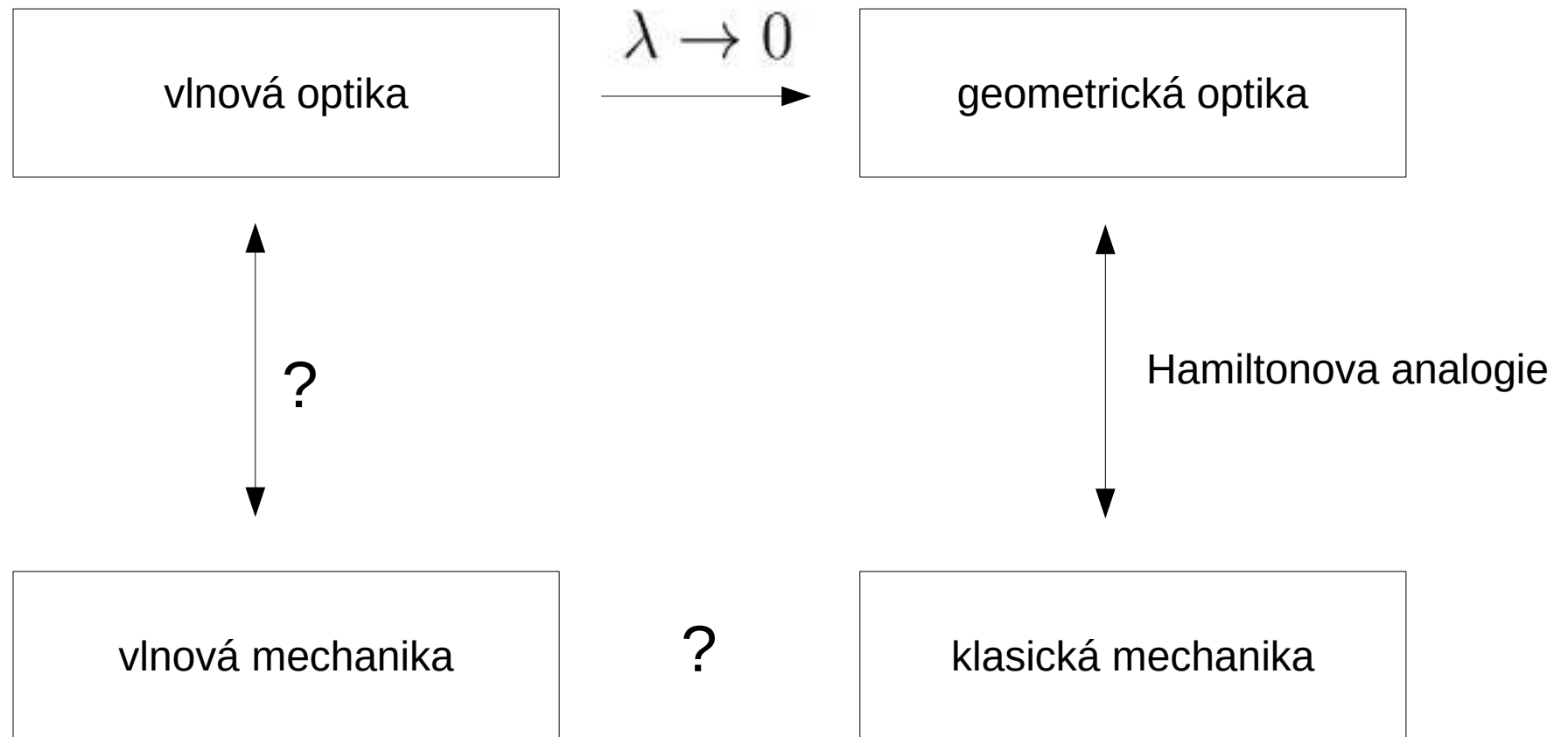
$$p = \sqrt{2mE}$$

$$p_1 = \sqrt{2m(E - U_1)}$$

$$p_2 = \sqrt{2m(E - U_2)}$$

$$n_{1,2} = \frac{\sqrt{2m(E - U_{1,2})}}{\sqrt{2mE}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

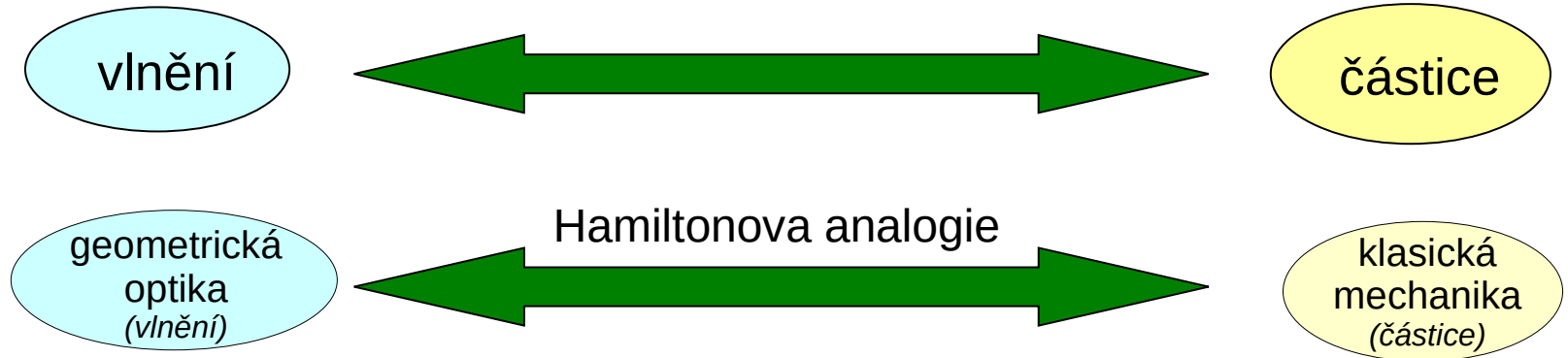


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna



Prince Louis-Victor
Pierre Raymond
de Broglie
(1892-1987)



světlo - vlnové vlastnosti (ohyb, interference), Huyghensův princip
- částicové vlastnosti (fotoefekt, Comptonův rozptyl)

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$h \cong 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$



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

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna

volná částice

		jako vlna	jako částice
vlna	$\omega \quad \vec{k} \quad \omega(\vec{k})$	$u_f = \frac{\omega}{k} \quad u_g = \frac{d\omega}{dk}$	$v = \frac{c^2}{u_f}$
částice	$E \quad \vec{p} \quad E(\vec{p})$	$u_f = \frac{E}{p} \quad u_g = \frac{dE}{dp}$	$v = \frac{p}{m}$

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$u_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p}$$

pro fotony

vlnění → částice

$$\omega = ck$$

$$u_f = \frac{\omega}{k} = c$$

$$u_g = \frac{d\omega}{dk} = c$$

$$v = \frac{p}{m}$$

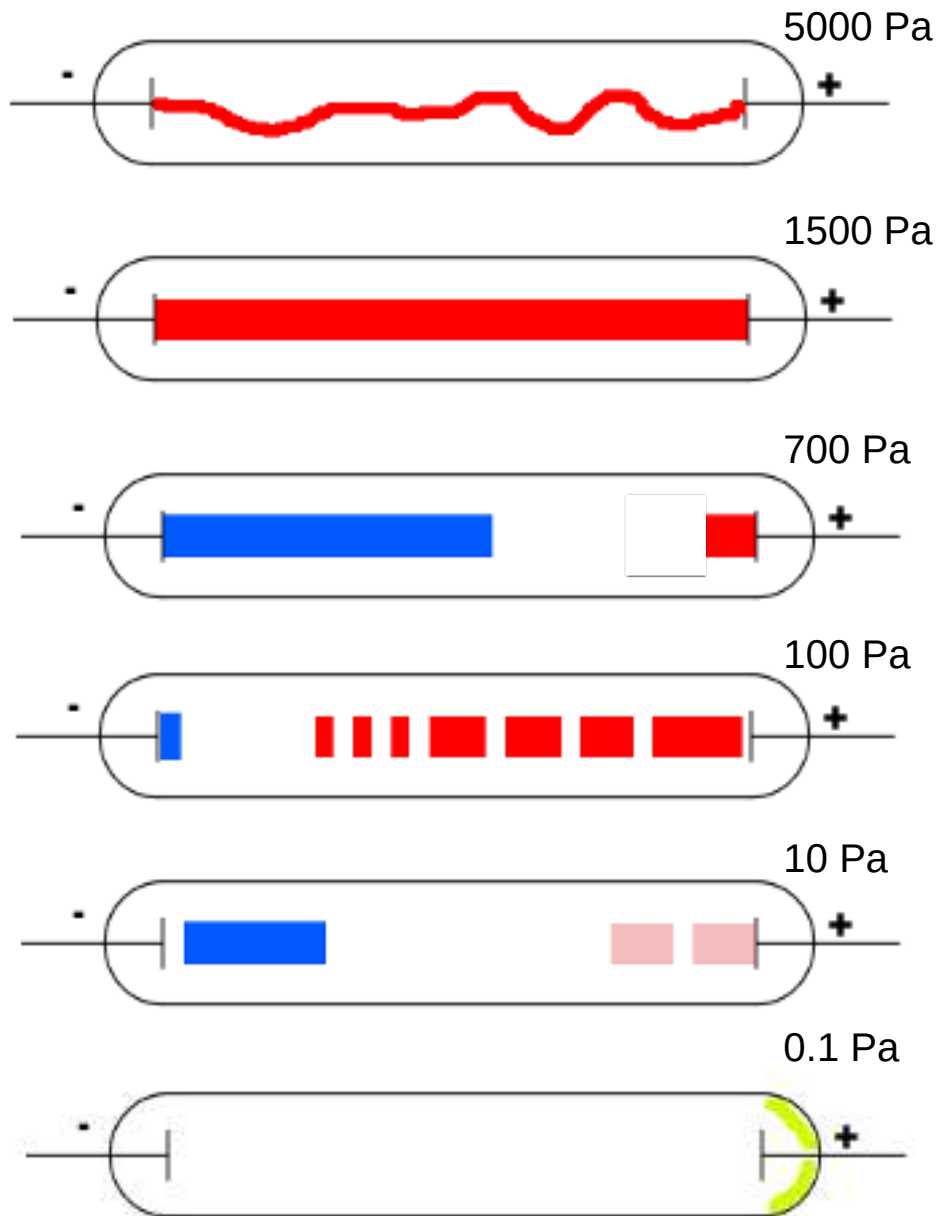
$$E = mc^2$$

$$v = \frac{p}{m} = \frac{c^2}{u_f}$$

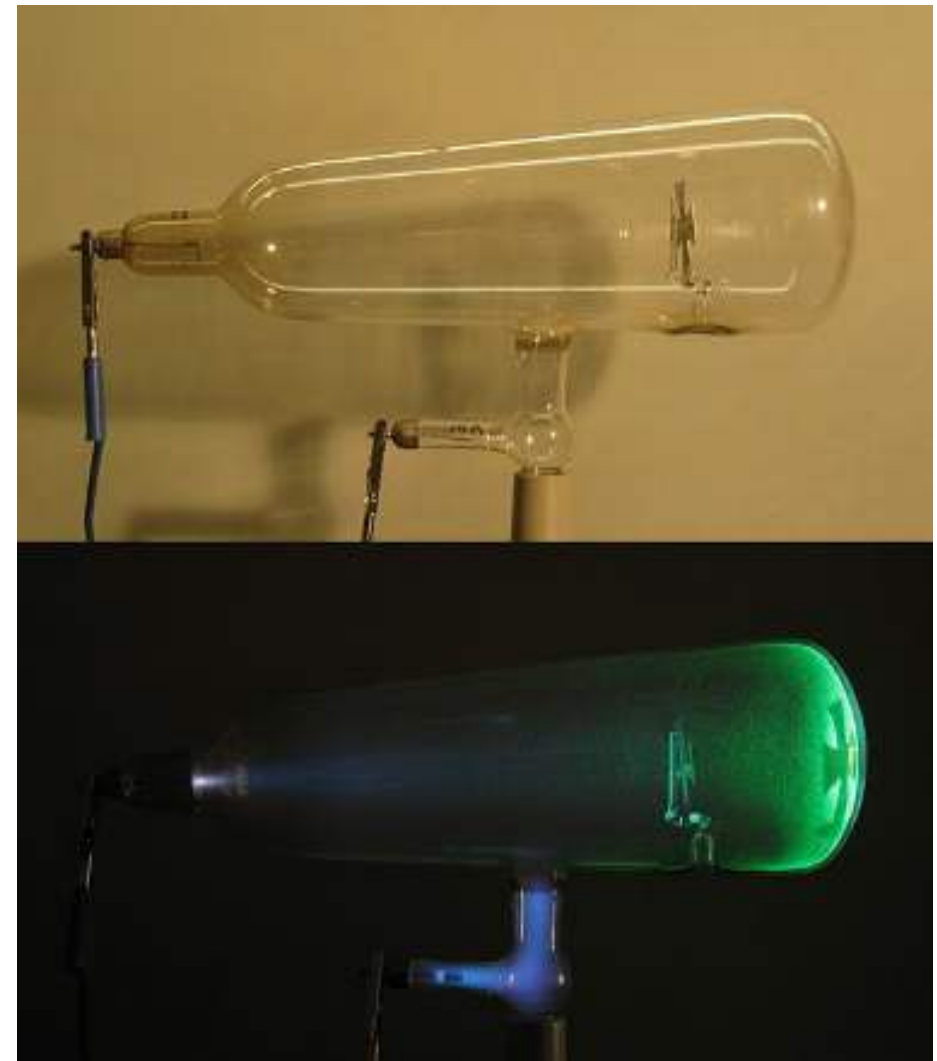
hmotné částice: $E, p, v \longrightarrow \omega, k, u_f, u_g \quad \omega(\vec{k})$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Výboje v plynech



William Crooks – studium katodového záření



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako částice

~1838 Faraday aj. ... výboje v plynech

1855: Geissler - účinnější čerpání

trubici důkladně odčerpali

zmizelo světélkování, ale na druhé straně trubice záblesky

→ katoda emituje nějaké paprsky - katodové paprsky



- nějaké hmotné částice?
(Crookes, J.J. Thomson, ...)

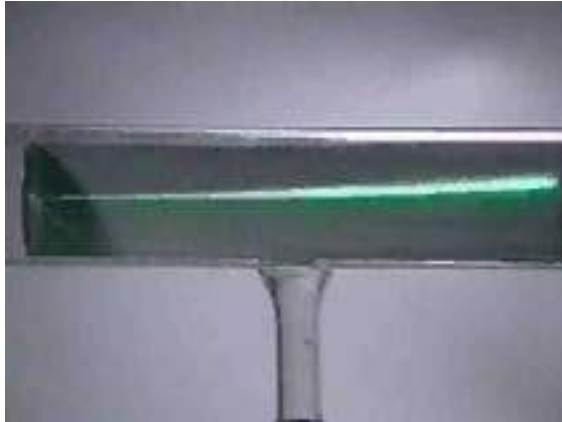
- vlny v neviditelné hmotě, tzv. éteru,
něco jako světlo? (Goldstein, Hertz, and Lenard)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako částice

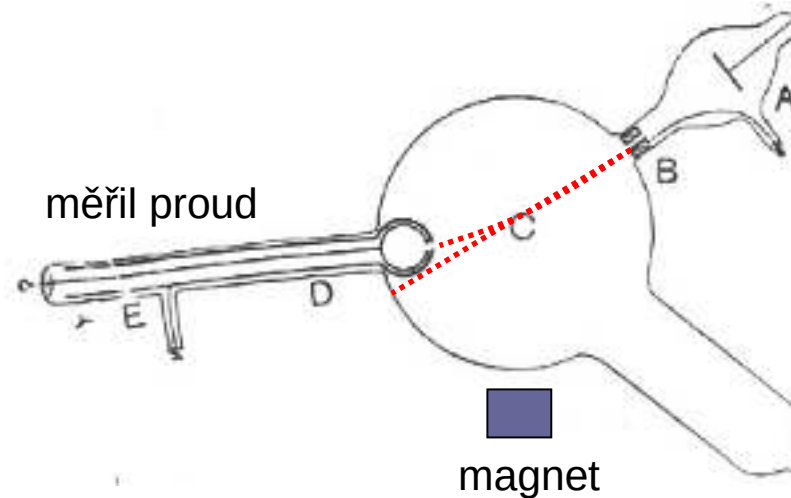
... mnohé experimenty



... další experimenty

→ pokud to jsou částice, jsou velmi malé (Lenard, Wiechert)

Perrin - katodové paprsky nabité - záporný náboj



- katodové paprsky:**
- šíří se přímo
 - přenášejí záporný náboj
 - přenášejí energii (trubice se zahřívá)
 - šíří se vakuem, čím vyšší, tím lepší
 - jsou ovlivněny elektromagnetickým polem
 - přenos hmoty malinký - malé částice?



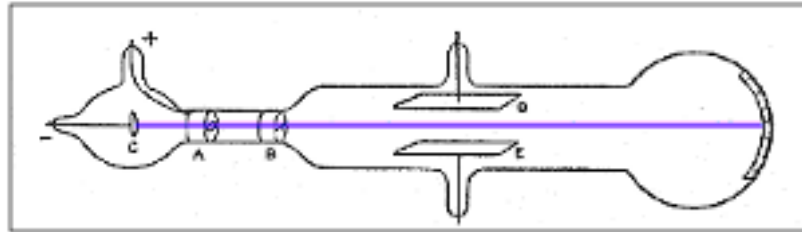
Philipp Eduard Anton
von Lenard
(1862-1947)
(N.c. 1905)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Joseph John Thomson
(1856-1940)

~ 1897 el. pole



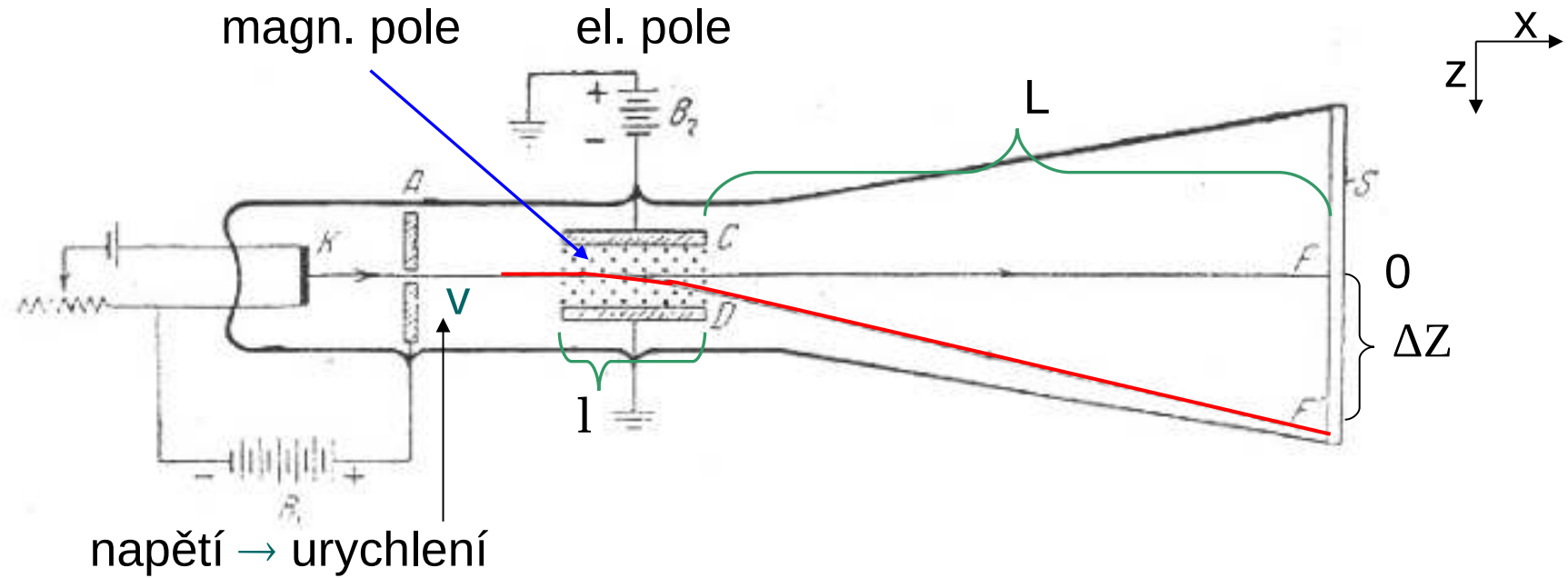
vliv elektromagnetického pole:

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$
$$\vec{a} = \frac{q}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

z trajektorie pohybu určím $\frac{q}{m}$ ne samotný náboj

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako částice - Thomsonův pokus



$$\begin{aligned}
 \text{na } l: \Delta Z_1 &= \frac{1}{2} a t^2 = \frac{1}{2} \frac{q}{m} E \left\{ \frac{l}{v} \right\}^2 \\
 \text{na } L: \Delta Z_2 &= v_z t = \frac{q}{m} E \frac{l}{v} \frac{L}{v}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{na } l: \Delta Z_1 \\ \text{na } L: \Delta Z_2 \end{aligned}} \right\} \Delta Z = \frac{q}{m} E \left\{ \frac{1}{2} \left\{ \frac{l}{v} \right\}^2 + \frac{l}{v} \frac{L}{v} \right\}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako částice - Thomsonův pokus



- 1) jediná hodnota $\frac{q}{m}$ ve všech pokusech

$$\frac{q}{m} = -1.76 \cdot 10^{11} \text{ Ckg}^{-1} \dots \text{ téměř jako dnes } (-1.758 \cdot 10^{11} \text{ Ckg}^{-1})$$

- 2) hypotéza: je to jediná částice, má náboj $q = q_0 = e$ (z elektrolýzy)

$$m_e = \frac{e}{e/m} = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

objevena první elementární částice, později nazvaná **elektron**

1906: Nobelova cena pro J.J. Thomsona



J.J. Thomson in Cavendish, Cambridge University 14

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna

volná částice

		jako vlna	jako částice
vlna	$\omega \quad \vec{k} \quad \omega(\vec{k})$	$u_f = \frac{\omega}{k} \quad u_g = \frac{d\omega}{dk}$	$v = \frac{c^2}{u_f}$
částice	$E \quad \vec{p} \quad E(\vec{p})$	$u_f = \frac{E}{p} \quad u_g = \frac{dE}{dp}$	$v = \frac{p}{m}$

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

$$u_f = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{E}{p}$$

pro fotony

vlnění → částice

$$\omega = ck$$

$$u_f = \frac{\omega}{k} = c$$

$$u_g = \frac{d\omega}{dk} = c$$

$$v = \frac{p}{m}$$

$$E = mc^2$$

$$v = \frac{p}{m} = \frac{c^2}{u_f}$$

hmotné částice: $E, p, v \longrightarrow \omega, k, u_f, u_g \quad \omega(\vec{k})$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna

volná částice

grupová rychlost u_g

hmotné částice: $E, p, v \longrightarrow \omega, k, u_f, u_g$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

(dosadím $p=mv$ a upravím)

$$E = c^2 \sqrt{m_0^2 + \frac{p^2}{c^2}}$$

$$u_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp}$$

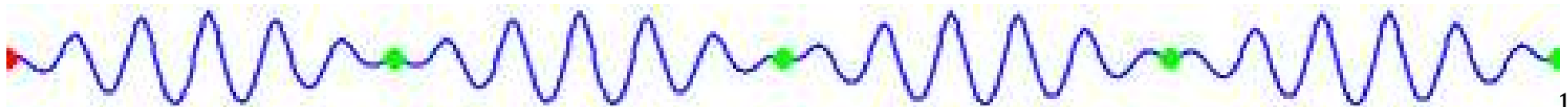
$$u_g = \frac{p}{\sqrt{m_0^2 + \frac{p^2}{c^2}}} = \frac{p}{m} = v$$

fázová rychlost u_f

$$u_f = \frac{E}{p}$$

$$u_f = \frac{mc^2}{mv} = \frac{c^2}{v}$$

$$v < c \Rightarrow u_f > c$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dualita částice -vlna

volná částice

disperzní relace $\omega(\vec{k})$

$$E = c^2 \sqrt{m_0^2 + \frac{p^2}{c^2}} \quad E = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \hbar\vec{k}$$

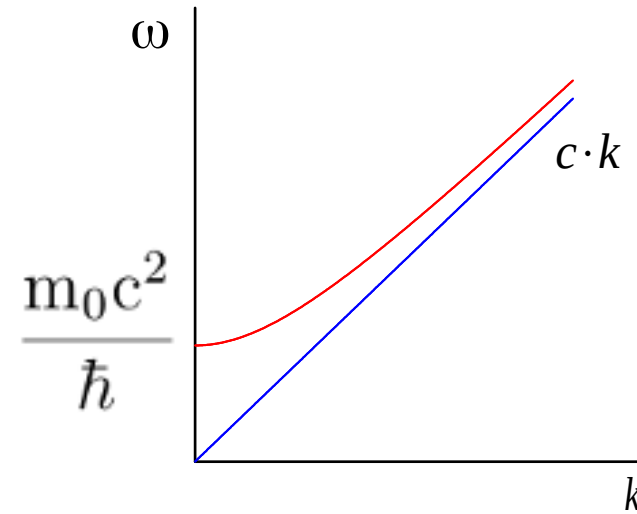
$$\omega(\vec{k}) = \frac{E(\vec{p})}{\hbar} = c \sqrt{\left(\frac{m_0 c}{\hbar}\right)^2 + k^2}$$

$$E = m_0 c^2 + E_k$$

celková

klidová

kinetická



(E_k je rozdíl celkové a klidové energie)

$$p = \sqrt{\frac{E_k^2}{c^2} + 2m_0 E_k}$$

$$v = c \sqrt{\frac{E_k (E_k + 2m_0 c^2)}{(E_k + m_0 c^2)^2}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

limitní případy

$$p = \sqrt{\frac{E_k^2}{c^2} + 2m_0E_k}$$

$$v = c \sqrt{\frac{E_k(E_k + 2m_0c^2)}{(E_k + m_0c^2)^2}}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi\hbar}{\hbar k} = \frac{h}{p}$$

$$E_k \gg m_0c^2$$

$$p = \frac{E_k}{c}$$

$$v \approx c$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_k}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_k \text{ (eV)} |e|}$$

$$E_k \ll m_0c^2$$

$$p = \sqrt{2m_0E_k}$$

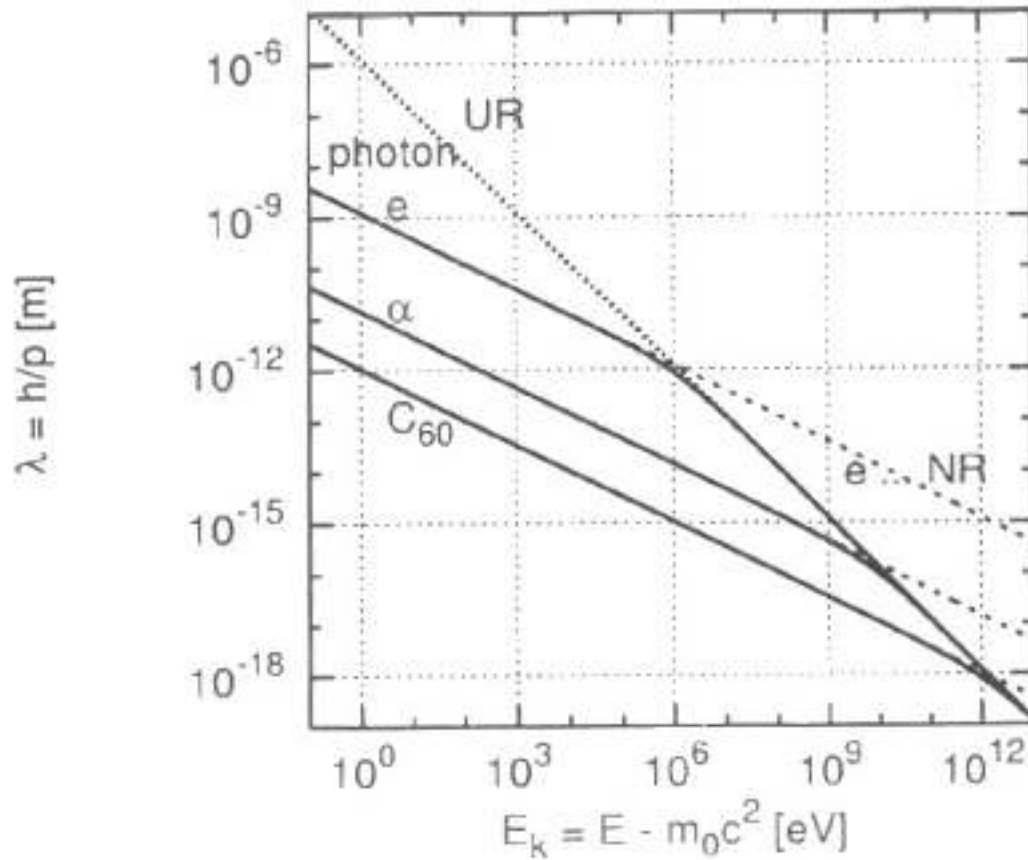
$$v = \sqrt{\frac{2E_k}{m_0}}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E_k}}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0|e|E_k \text{ (eV)}}}$$

$$E_{k,zlom} = c^2 \frac{2m_0}{|e|}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



$$E_{k,zlom} = c^2 \frac{2m_0}{|e|}$$

e $E_{k,zlom} \approx 1 \cdot 10^6$ eV

$\alpha = He^{++}$ $E_{k,zlom} \approx 4 \cdot 10^9$ eV

C_{60} $E_{k,zlom} \approx 7 \cdot 10^{11}$ eV

částice	m_0	$\frac{h}{\sqrt{2m_0 e }}$
e	m_e	$1.22 \cdot 10^{-9}$
$\alpha = He^{++}$	$\sim 4u$	$\lambda(\text{nm}) = \sqrt{\frac{1.5}{E_k(\text{eV})}}$ $2.9 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\sqrt{A}}$
C_{60}	$\sim 720u$	

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

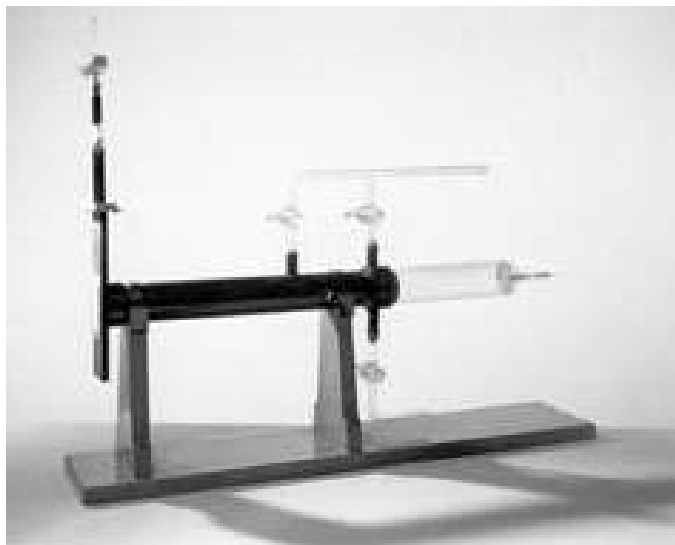
Elektron jako vlna

nerelativisticky ($E_k \ll m_0 c^2$)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 |e| E_k \text{ (eV)}}}$$

$$\lambda(\text{nm}) = \sqrt{\frac{1.5042}{E_k \text{ (eV)}}}$$

E(ev)	$\lambda(\text{nm})$	difrakční režim
1.5	1.0	-
150	0.1	LEED
15000	0.01	HEED



George Paget Thomson
(1892-1975)



Clinton Joseph Davisson
(1881-1958)

(~1925: HEED na průchod)

$E \sim 40 \text{ keV} \rightarrow \lambda \ll d \rightarrow \theta \text{ malé}$

Nobelova cena 1937

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

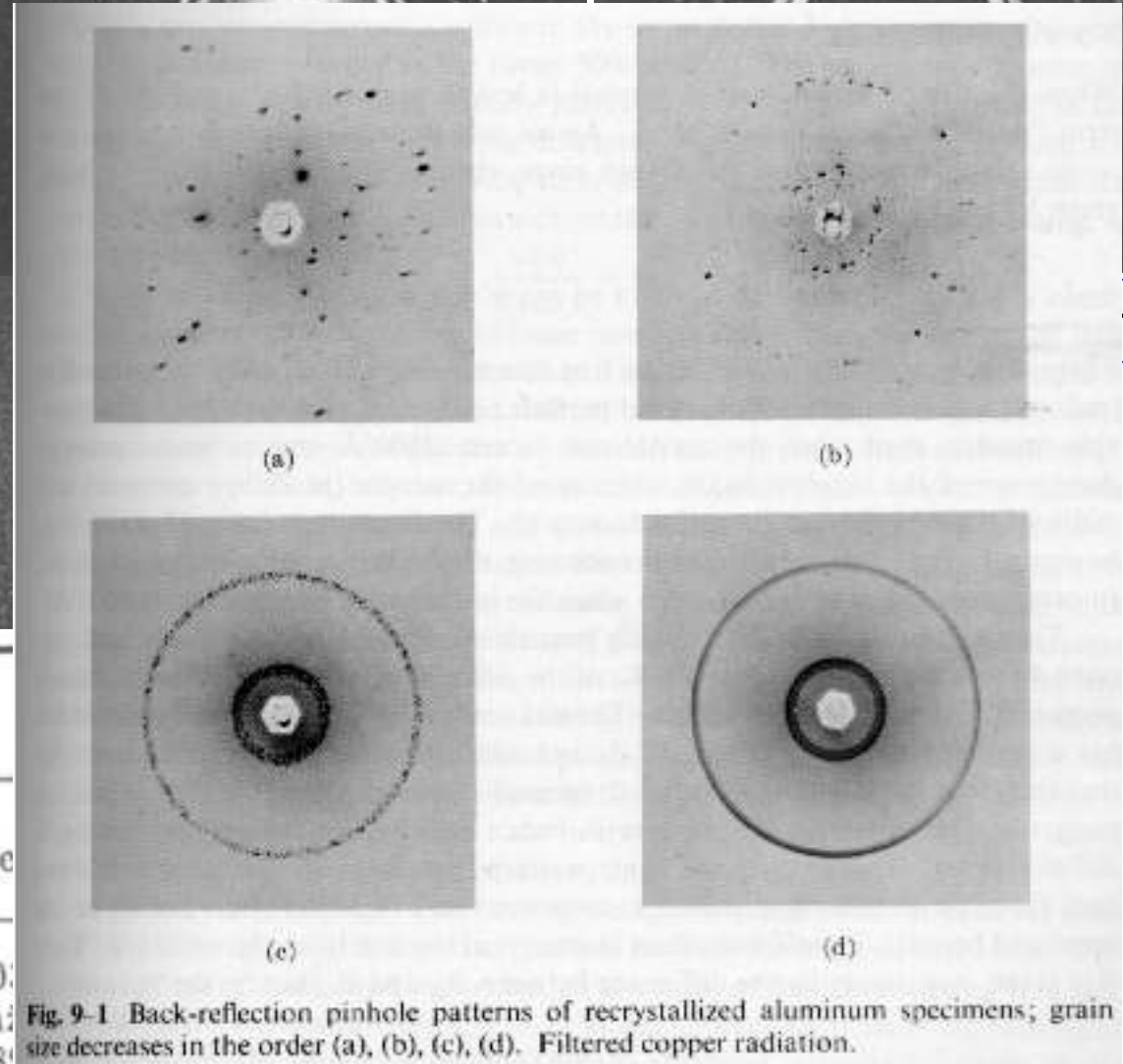
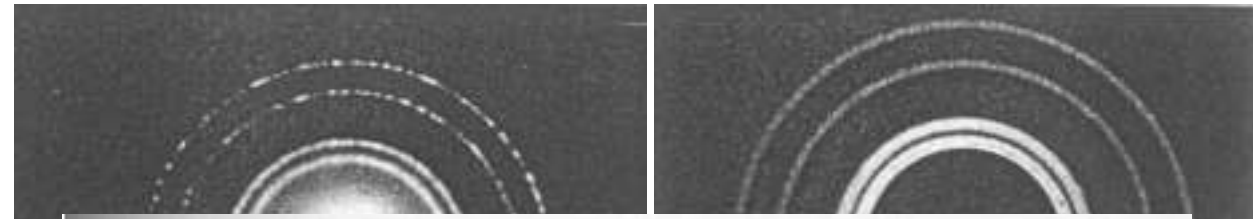
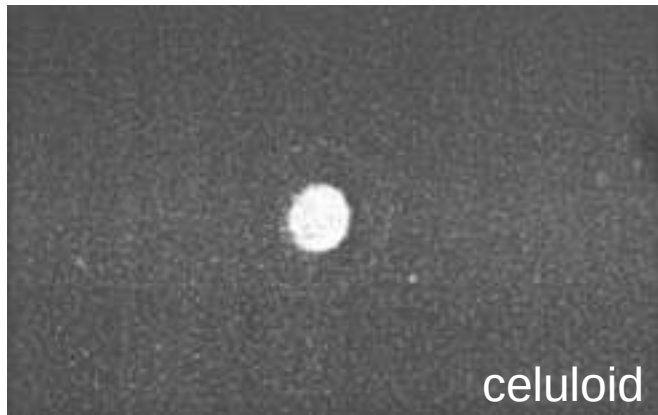


Fig. 9-1 Back-reflection pinhole patterns of recrystallized aluminum specimens; grain size decreases in the order (a), (b), (c), (d). Filtered copper radiation.

Kov	λ z interference
Al	4,00
Au	3,99
Pt	3,80
Pb	4,99
Fe	2,85

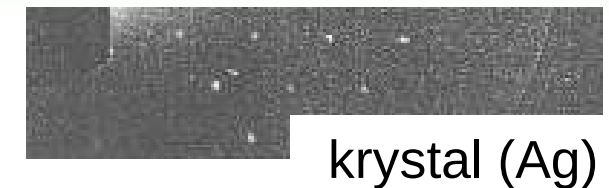
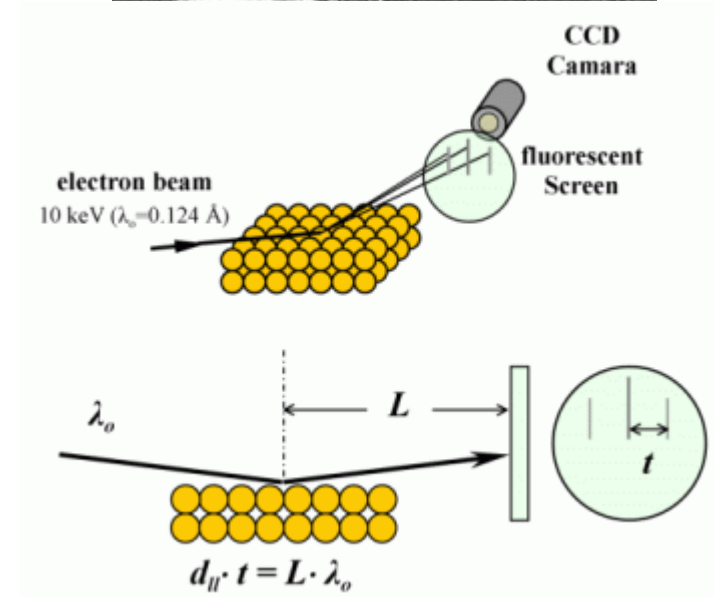
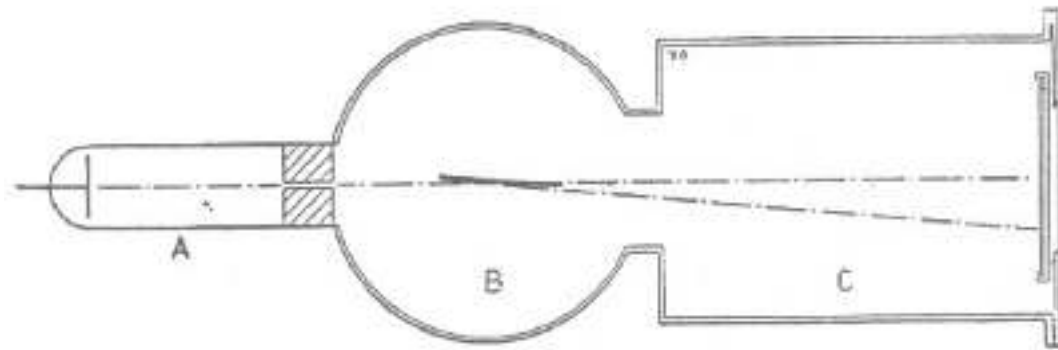
4,92
2,86

tg

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

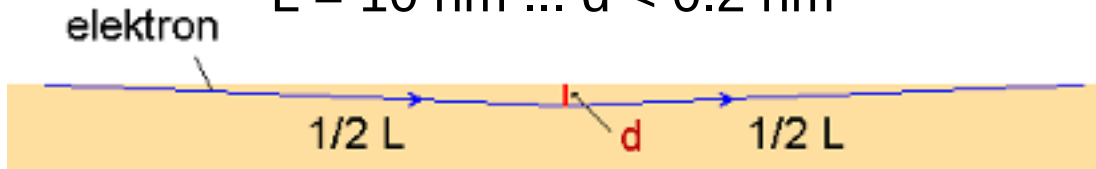
RHEED – Reflected HEED



$$\theta \sim 1^\circ \rightarrow d/L \sim 0.017$$

$$L = 10 \text{ nm} \dots d < 0.2 \text{ nm}$$

vakuum



možno sledovat rŭst struktur vrstvu po vrstvě!



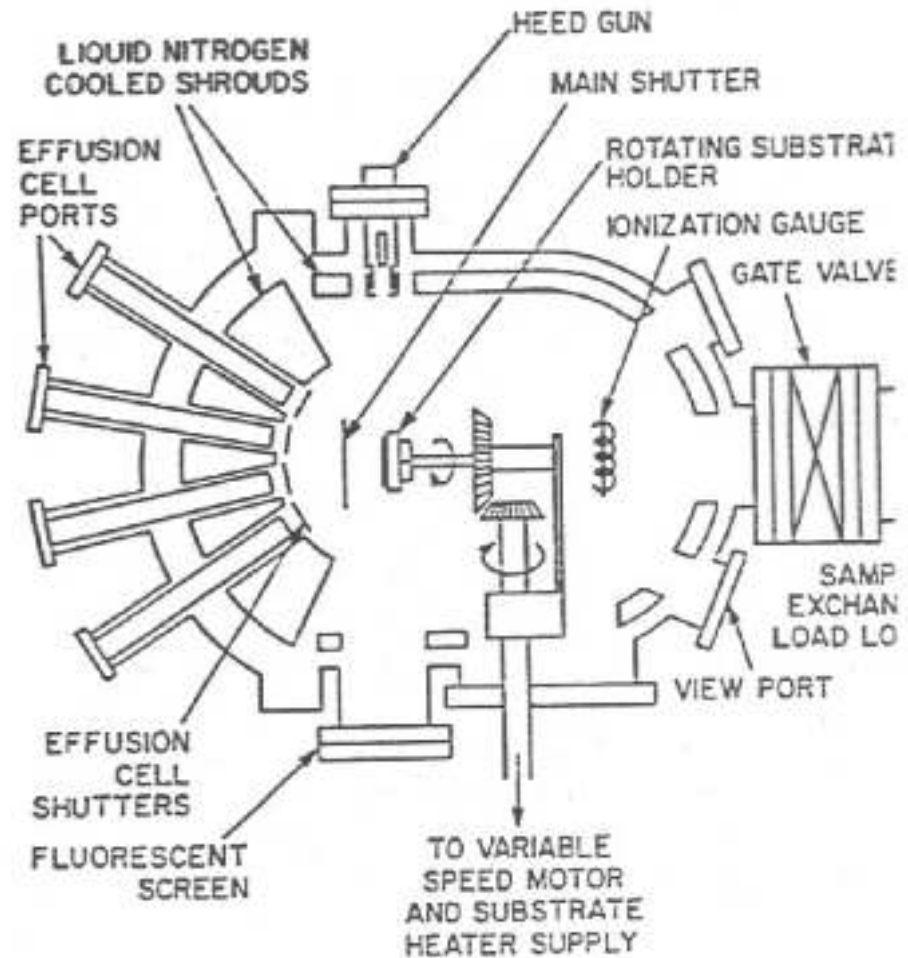
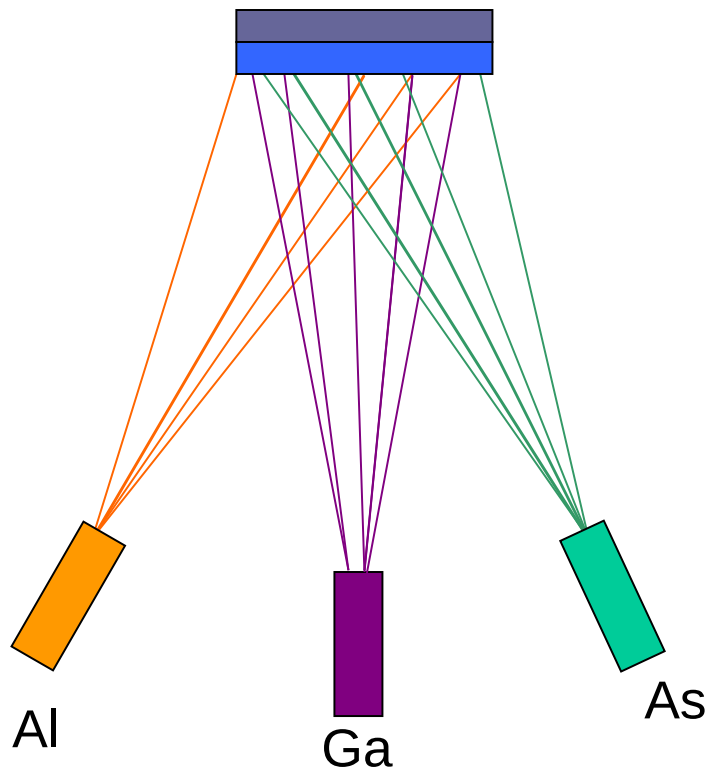
MBE

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

RHEED – Reflected HEED

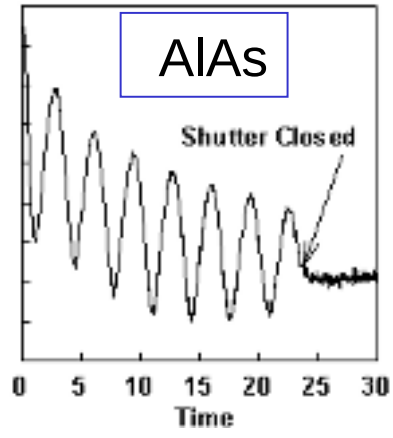
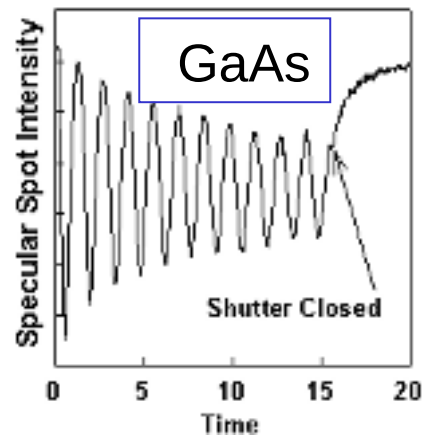
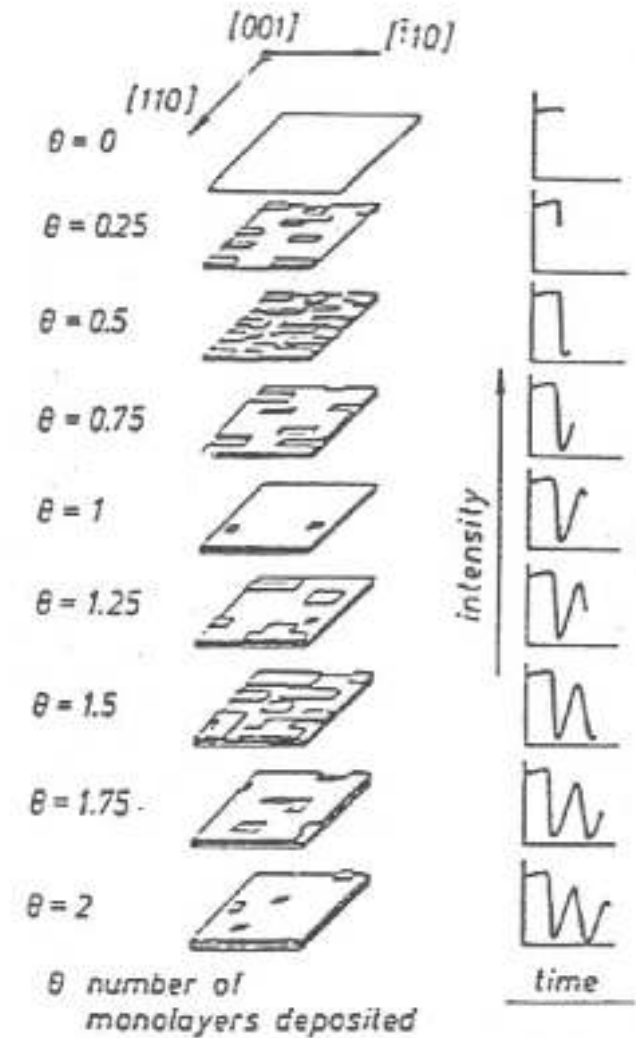
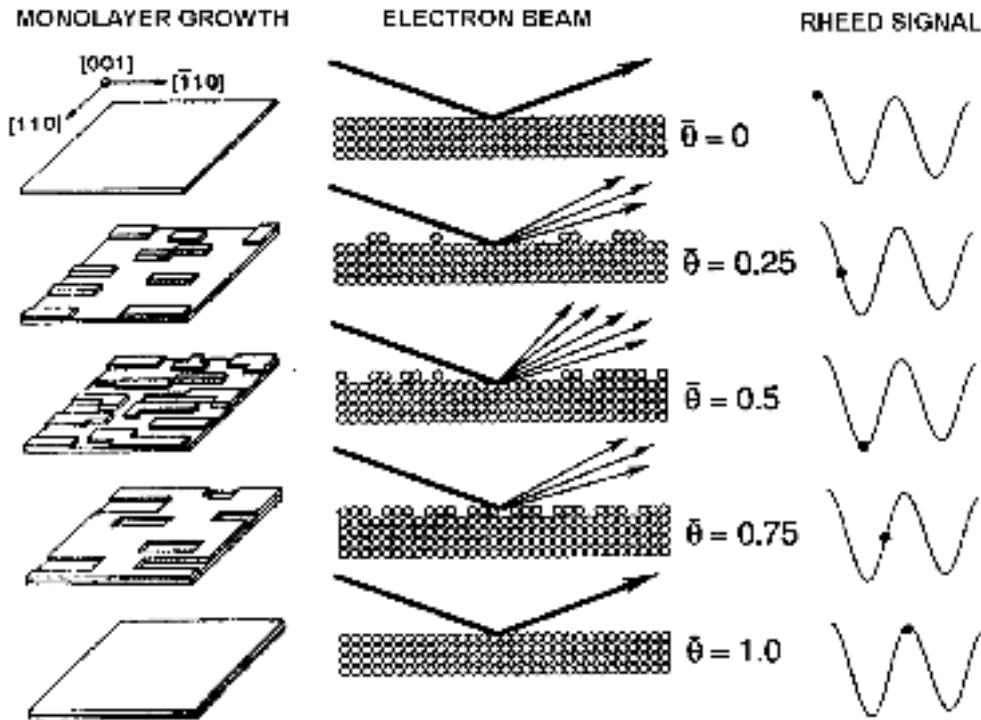
MBE Molecular Beam Epitaxy



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

RHEED – Reflected HEED



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

1927 ... Davisson, Germer (Bell lab.)



Journal
of
The Franklin Institute
Devoted to Science and the Mechanic Arts

Vol. 206

MAY, 1928

No. 5

ARE ELECTRONS WAVES? *

BY

C. J. DAVISSON, Ph.D.

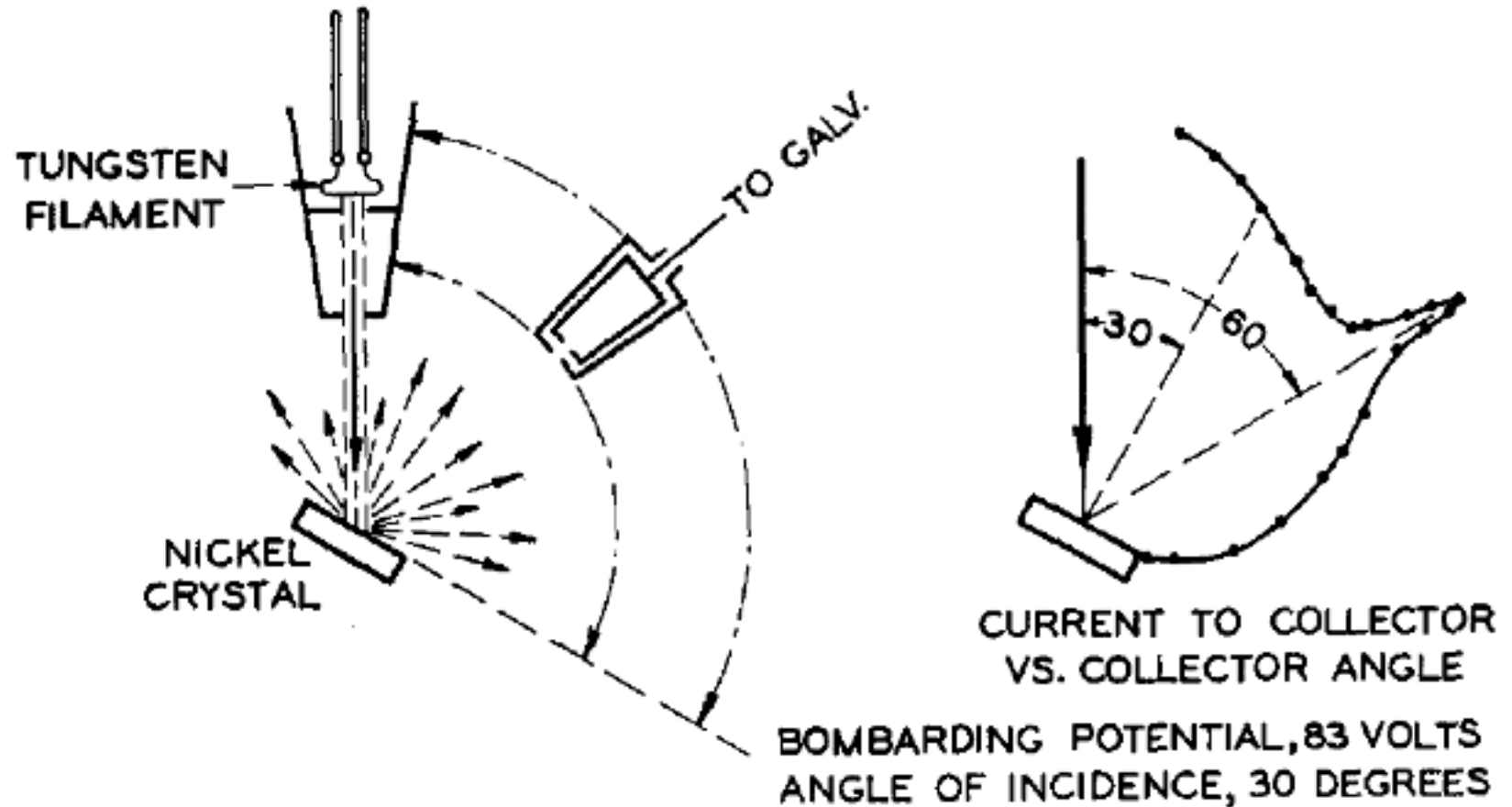
Bell Telephone Laboratories, Inc.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

1927 ... Davisson, Germer (Bell lab.)



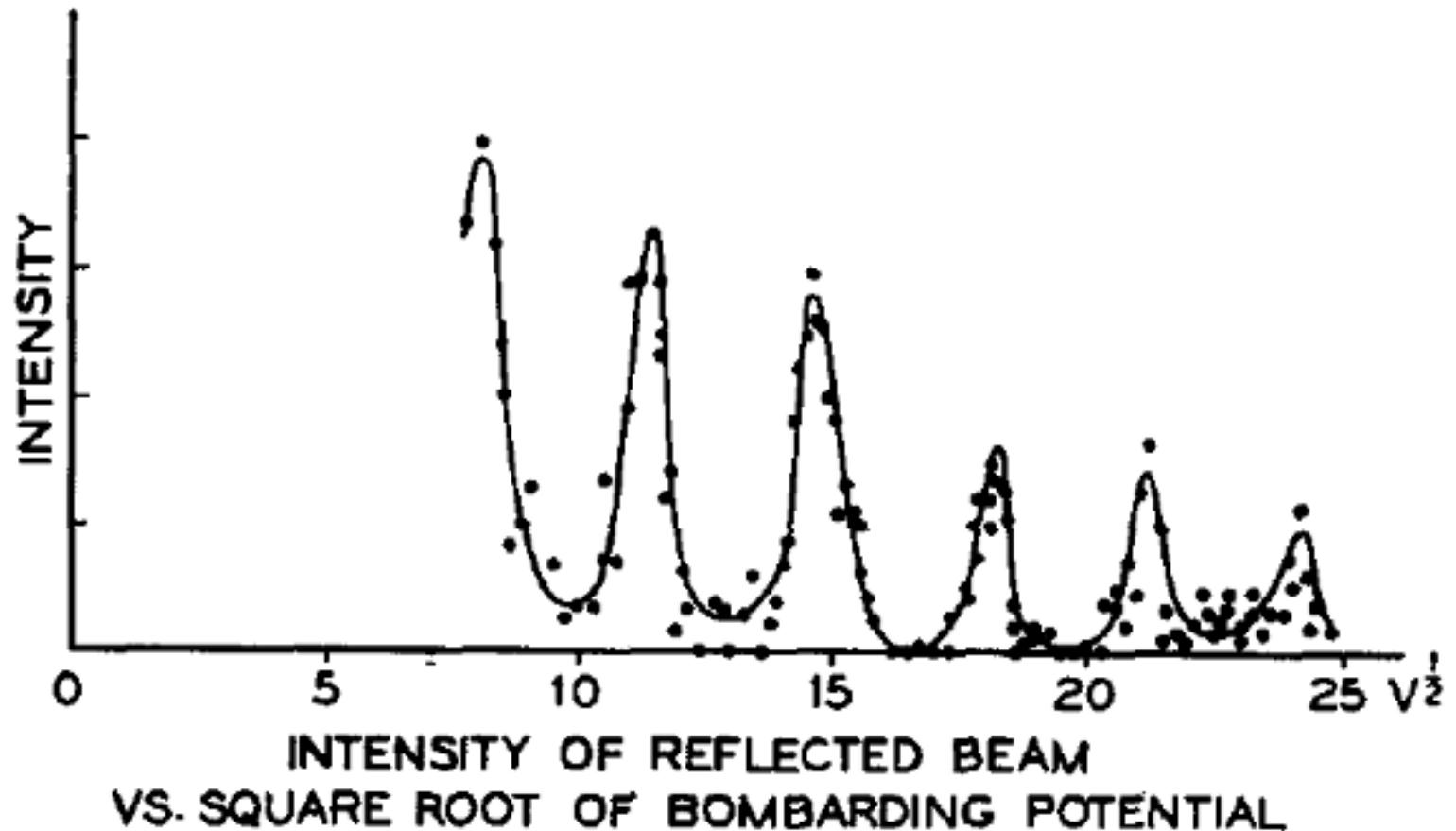
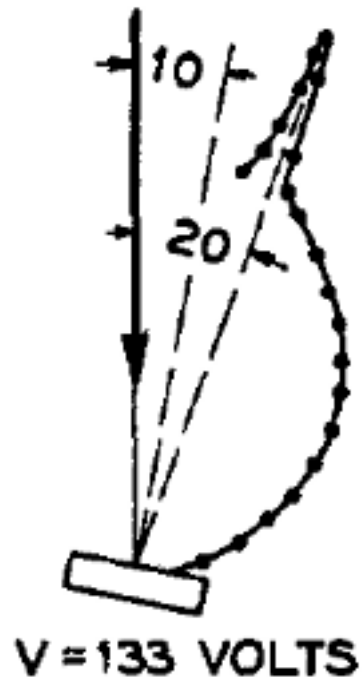
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e|e|U}} = \frac{1.2264}{\sqrt{U}} \text{ nm}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

1927 ... Davisson, Germer (Bell lab.)



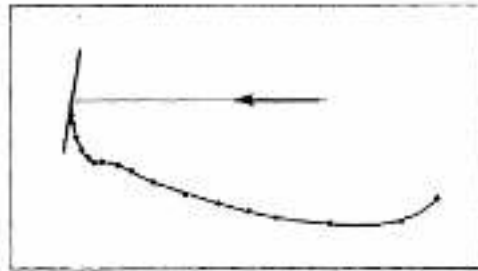
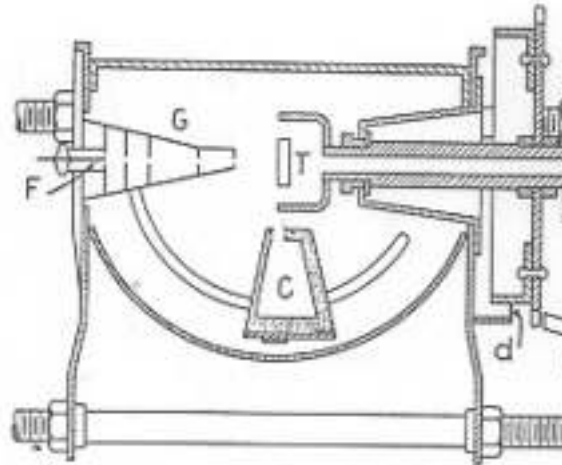
$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e|e|U}} = \frac{1.2264}{\sqrt{U}} \text{ nm}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

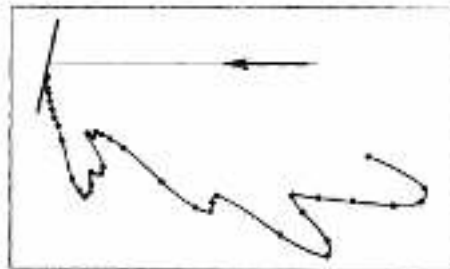
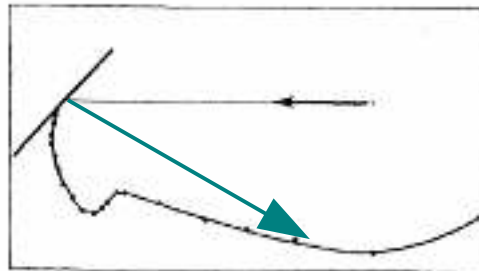
Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

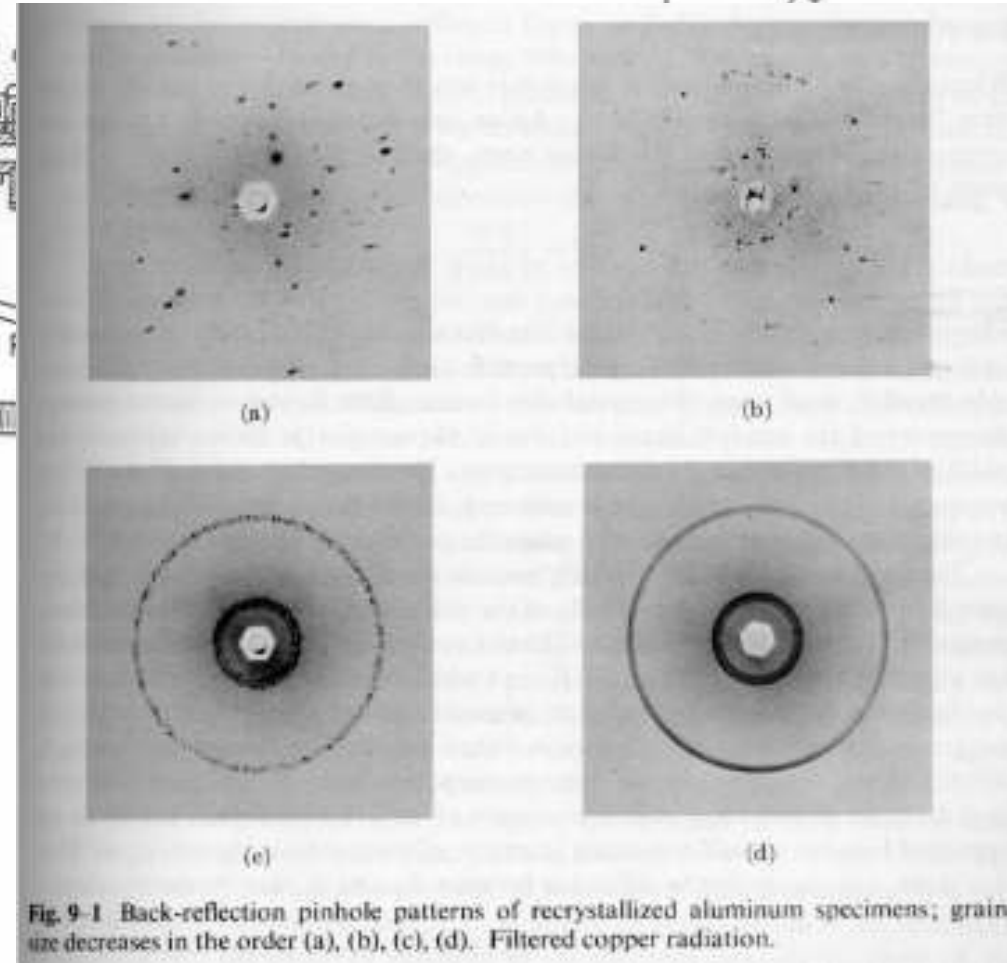
1927 ... Davisson, Germer (Bell lab.)



SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM A BLOCK OF NICKEL (MANY SMALL CRYSTALS)



SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM SEVERAL LARGE NICKEL CRYSTALS



As you see, it is really all very simple.

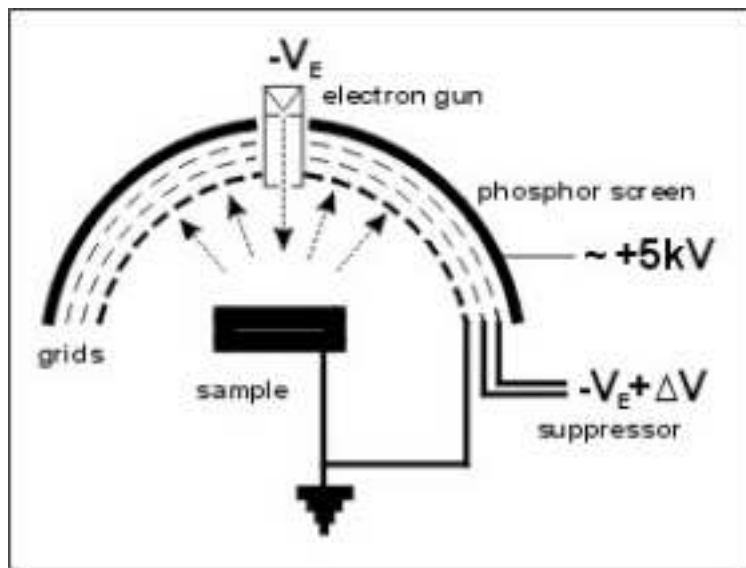
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

... ~ 20 - 500 eV

~ 1960 ... technologie UHV (ultra high vacuum) → velký rozvoj LEED
poměrně jednoduché, velká přesnost určení polohy atomů na povrchu

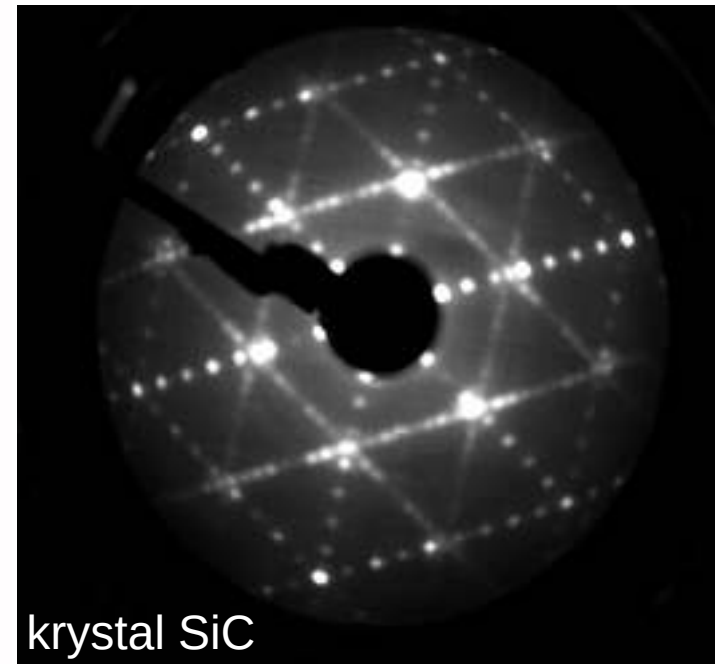


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

LEED – povrch – 2D difrakční podmínky



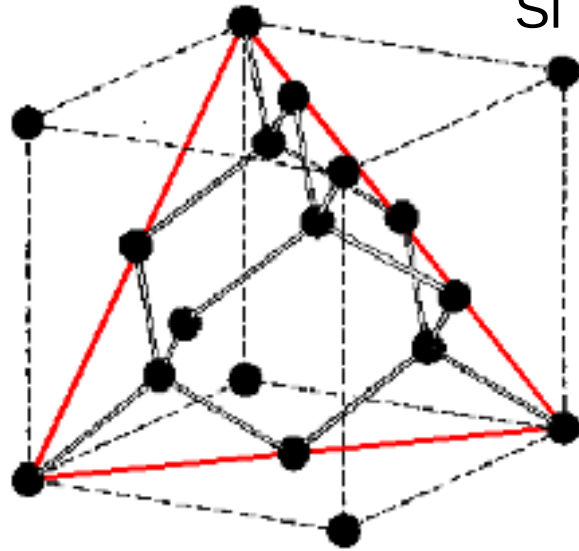
Direct lattice

Reciprocal lattice

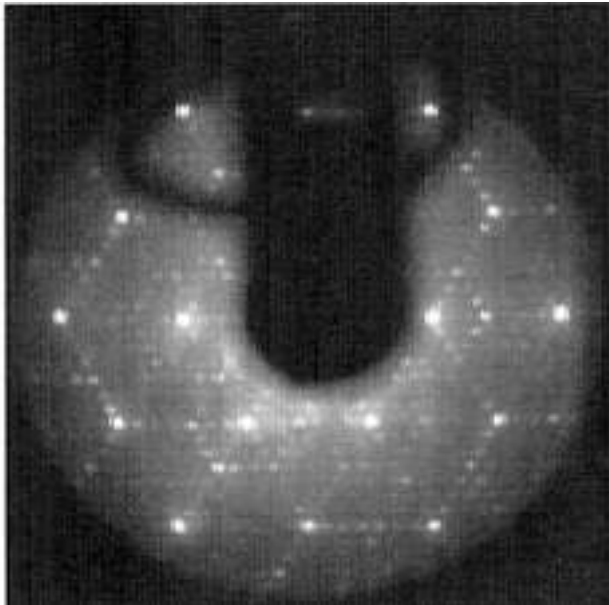
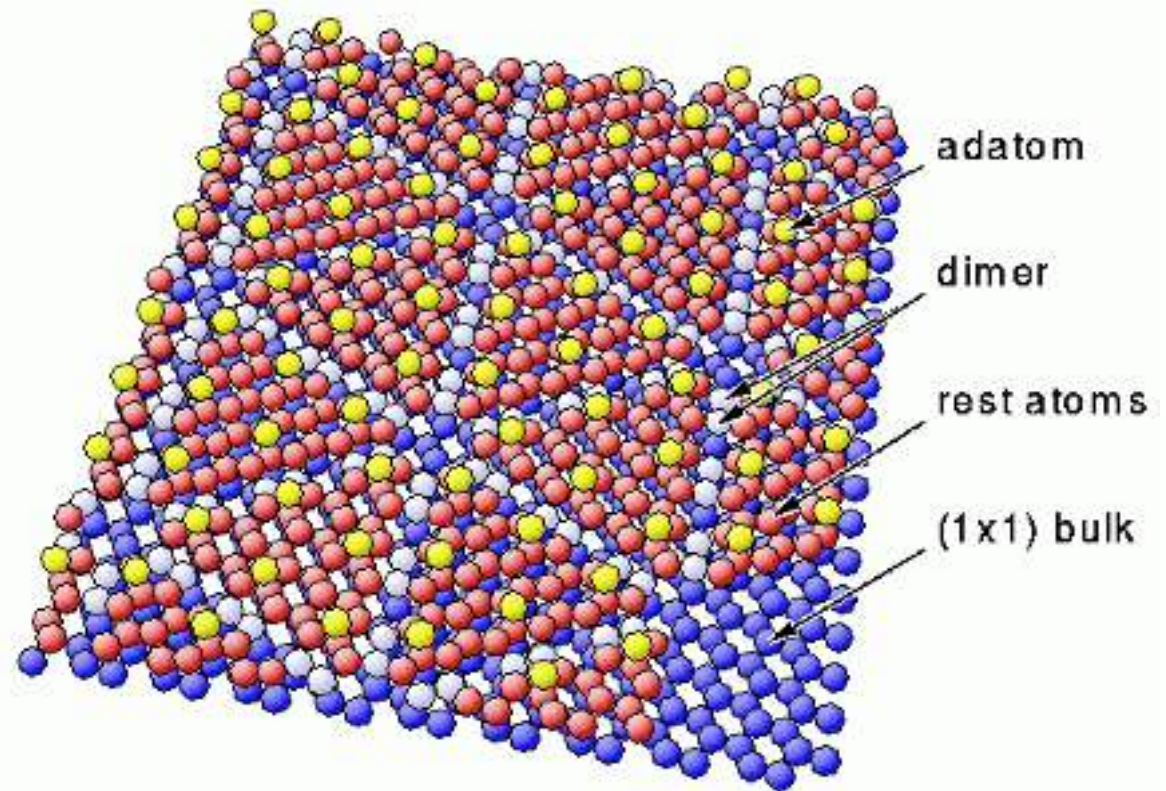
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektron jako vlna

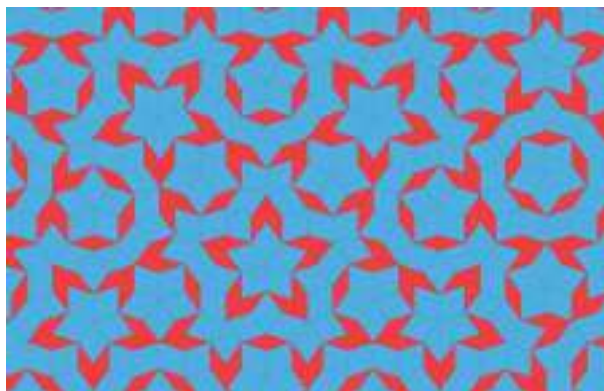
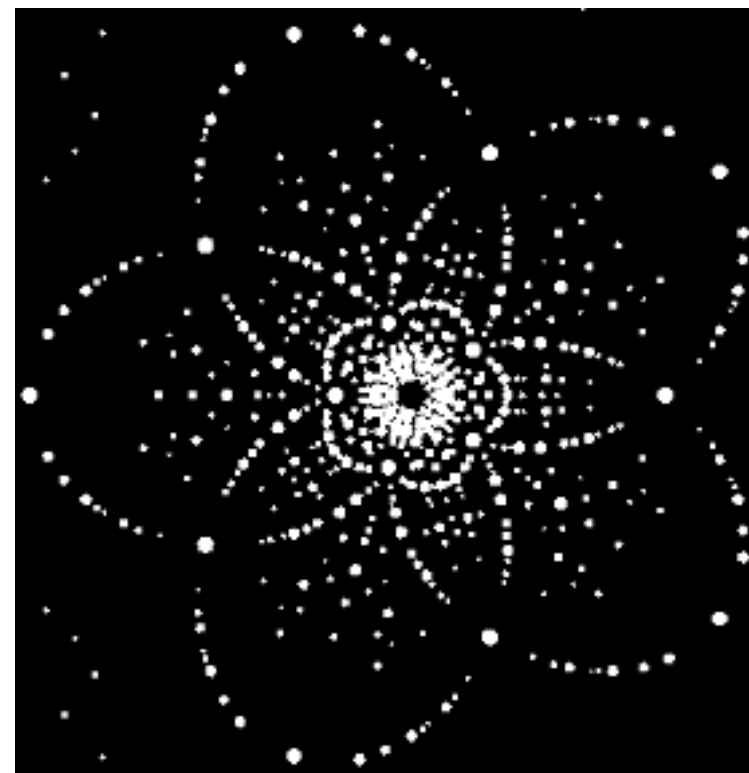
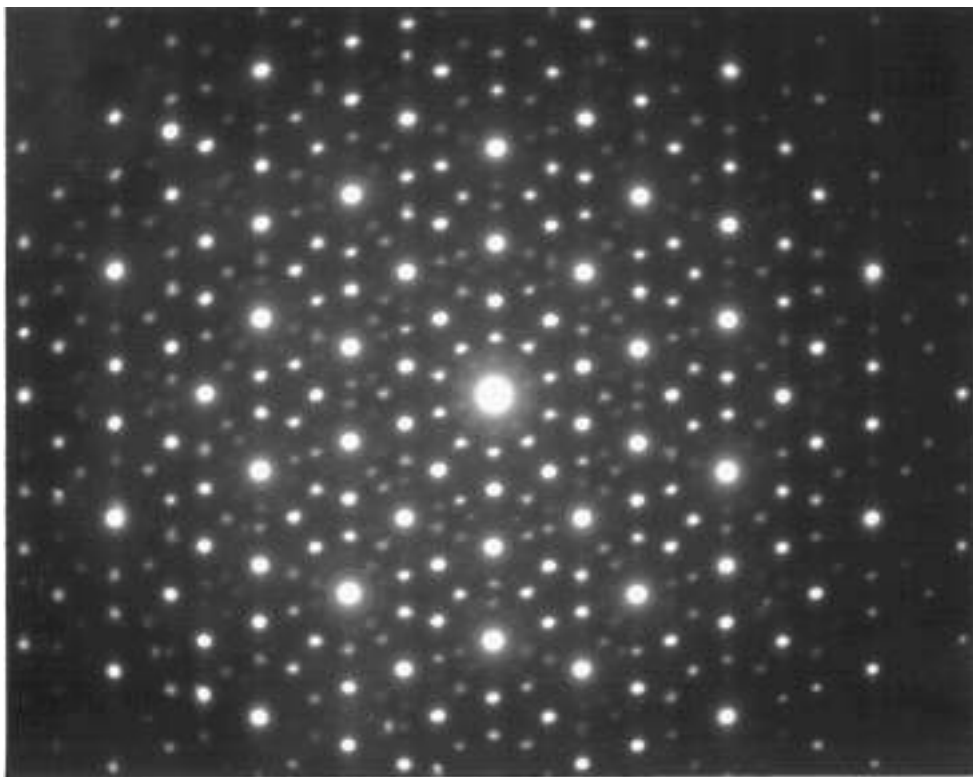
LEED – Low Energy Electron Diffraction



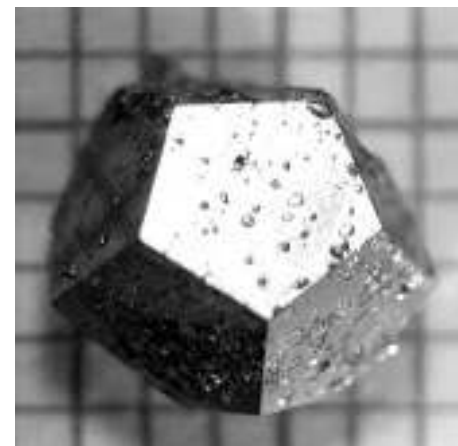
pohled na rovinu (111)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

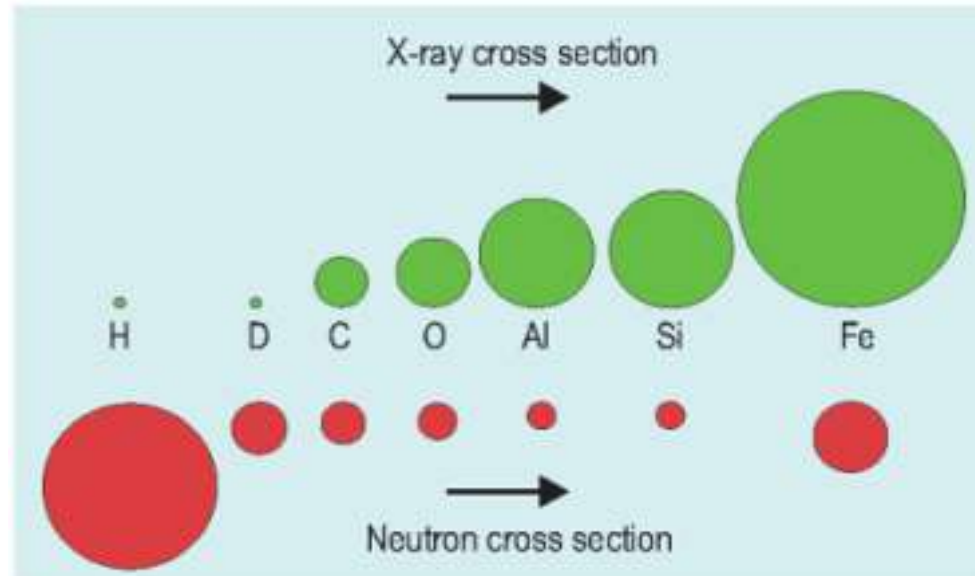


kvazikrystaly

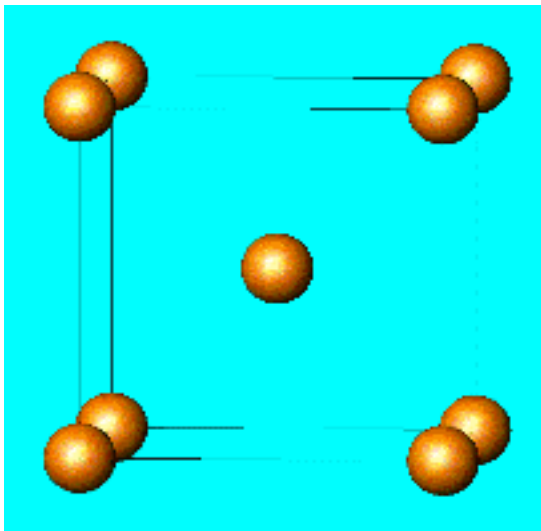


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

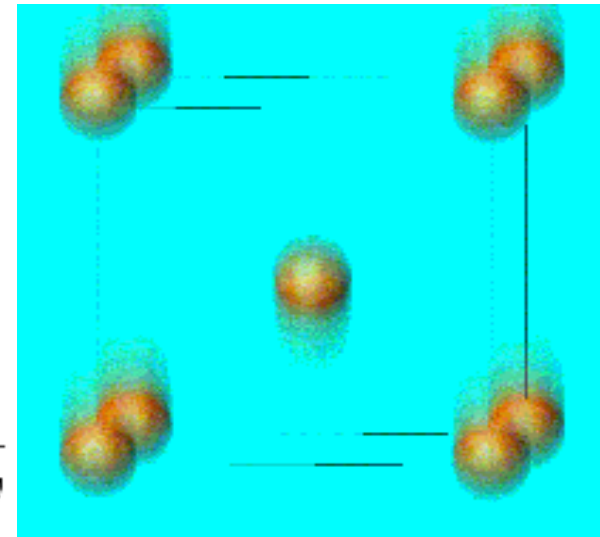
Rozptyl neutronů



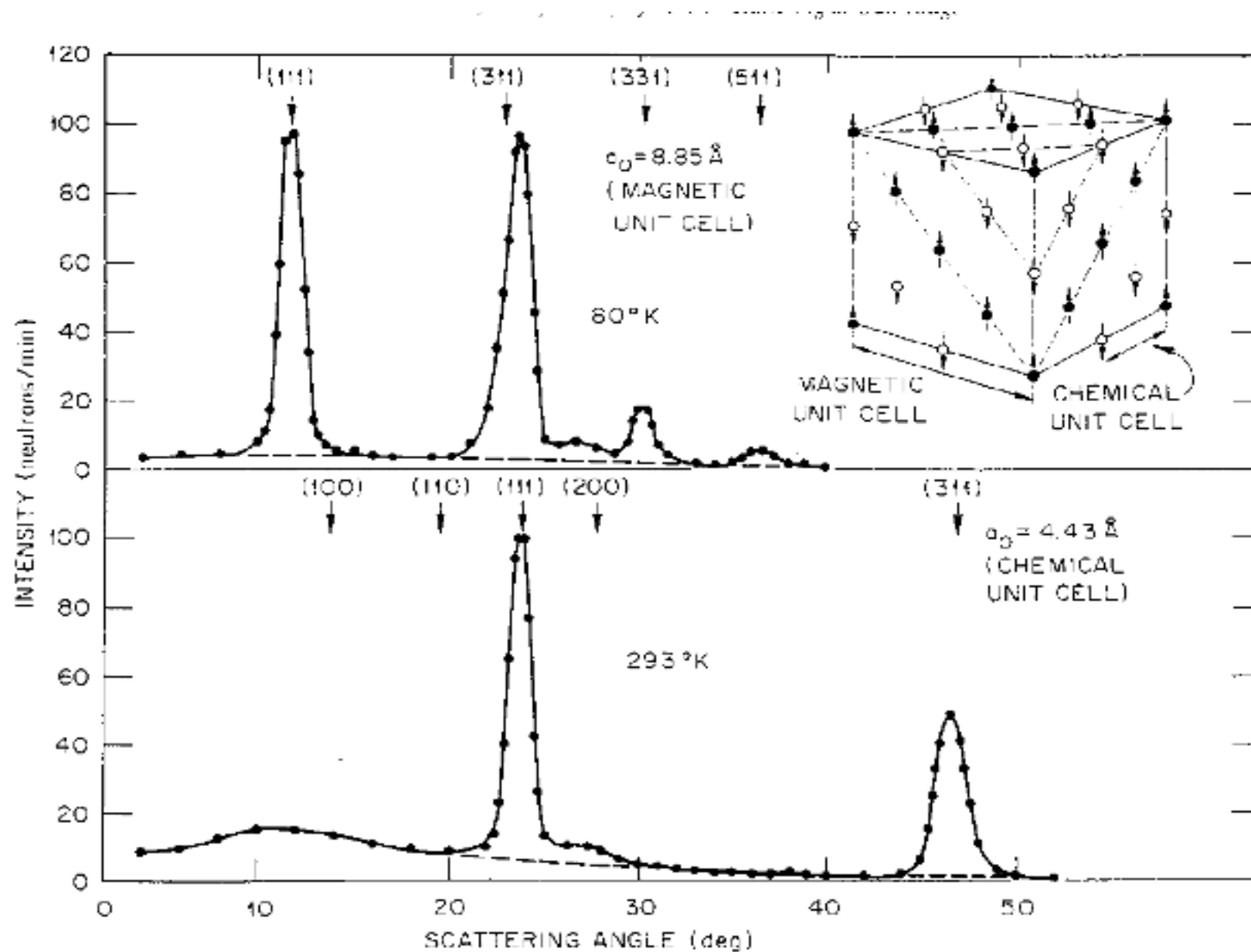
$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$



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



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



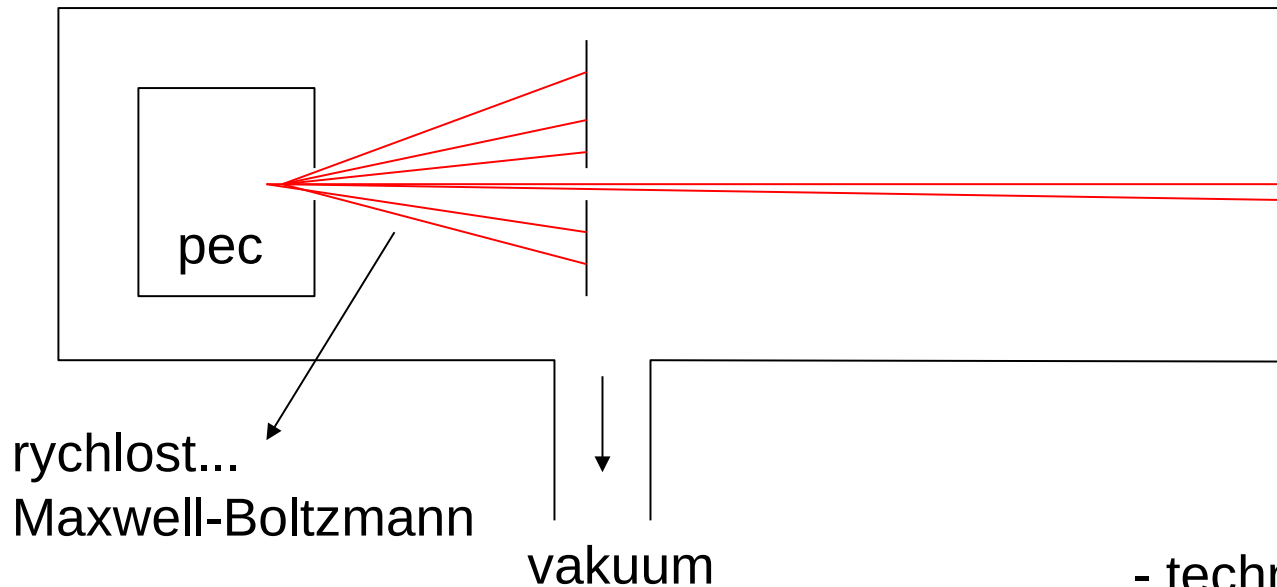
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter těžkých částic (molekuly, ...)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0|e|E_k \text{ (eV)}}}$$



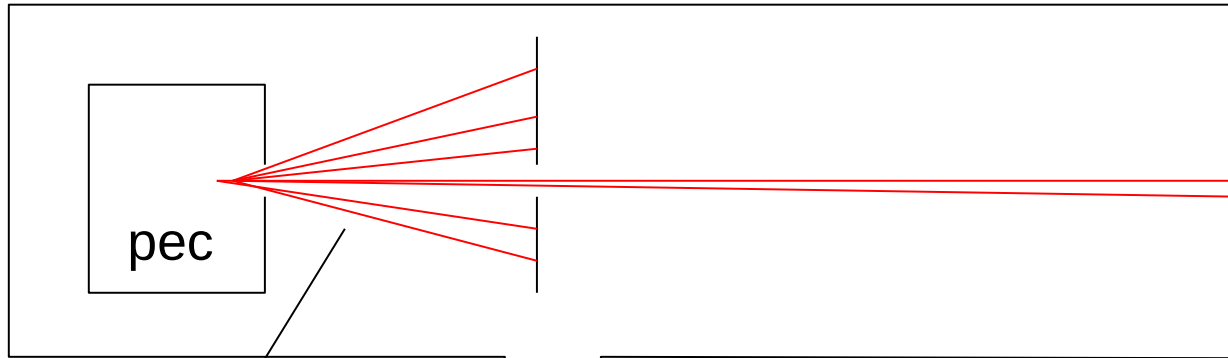
Otto Stern
(1888-1969)
N.c. 1943



- technika molekulových svazků
pozoroval difrakci molekul a atomů
- Stern-Gerlachův pokus

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter těžkých částic (molekuly, ...)



Otto Stern
(1888-1969)

rychlost...
Maxwell-Boltzmann

vakuum

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle$$

$$\frac{3}{2} k_B T M = \frac{1}{2} M^2 \langle v^2 \rangle$$

$$\frac{3}{2} k_B T M = \frac{1}{2} \langle p^2 \rangle = \frac{h^2}{2\lambda^2}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad M = A \cdot u$$

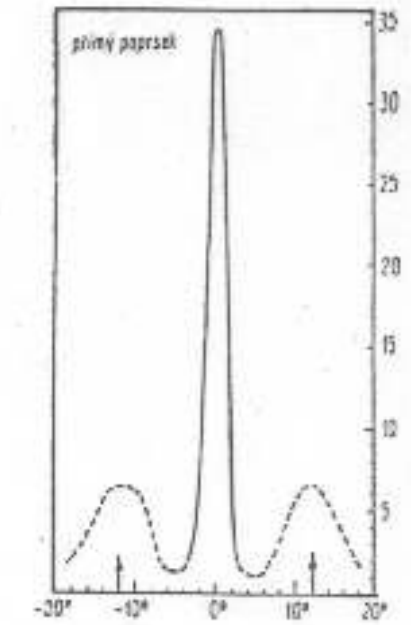
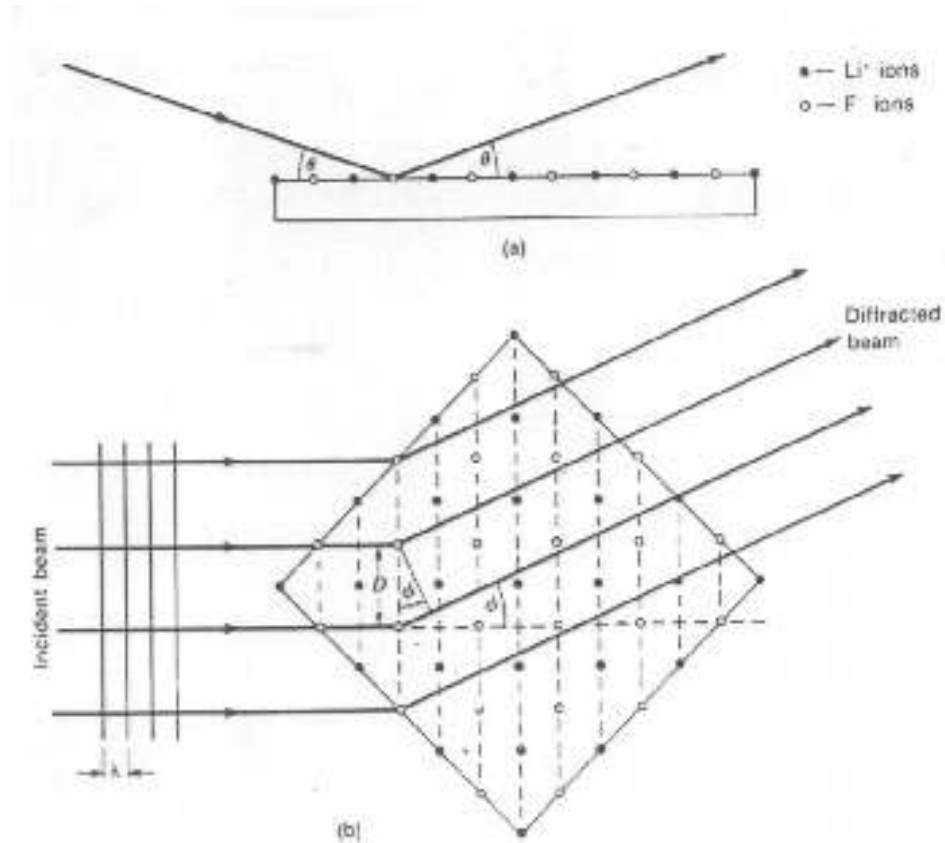
$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 158 \sqrt{\frac{T}{A}}$$

$$\lambda = 2.5 \times 10^{-9} \frac{1}{\sqrt{AT}}$$

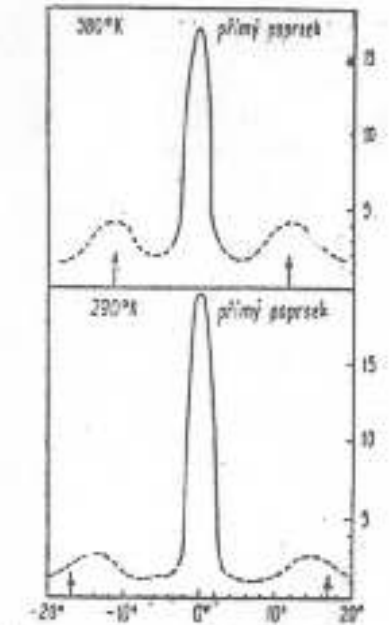
α - částice: $A=4$, $T=900$ K $\rightarrow \lambda = 4.2 \times 10^{-11}$ m

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter těžkých částic (molekuly, ...)



Obr. 195. Difrakce atomů helia na krystalu fluoridu lithia.



Obr. 196. Difrakce molekul vodíku na krystalu fluoridu lithia.

difrakce atomů He (Ne) jedna z metod studia povrchů, je nedestruktivní

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter částic – kvantově-mechanický pohled

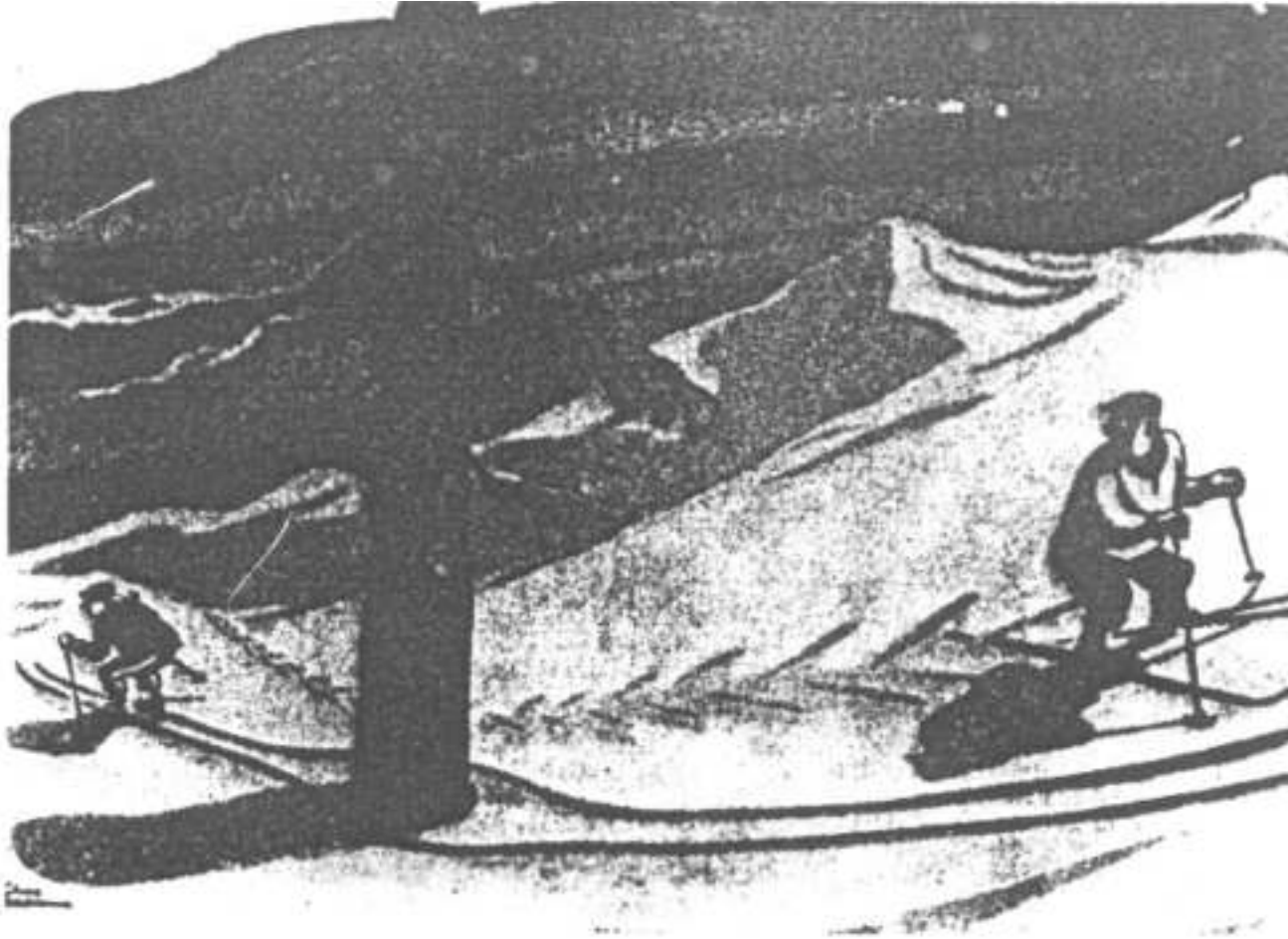
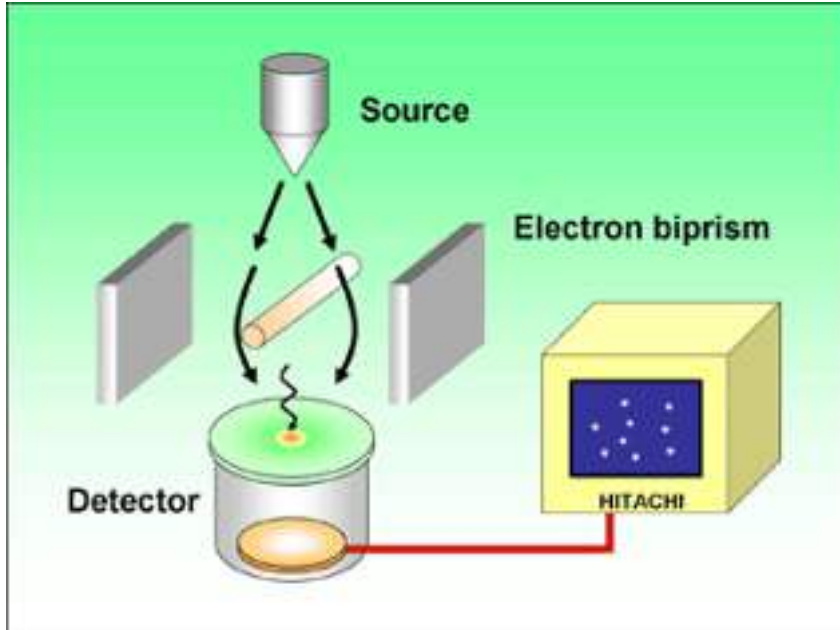


Abbildung 4 Der nicht-klassische Skiläufer.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

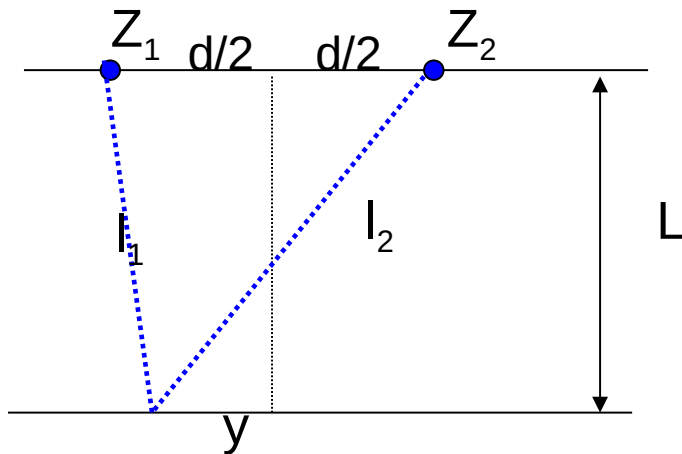
elektronové biprisma



$$l_1^2 = L^2 + \left(\frac{d}{2} - y\right)^2$$

$$l_2^2 = L^2 + \left(\frac{d}{2} + y\right)^2$$

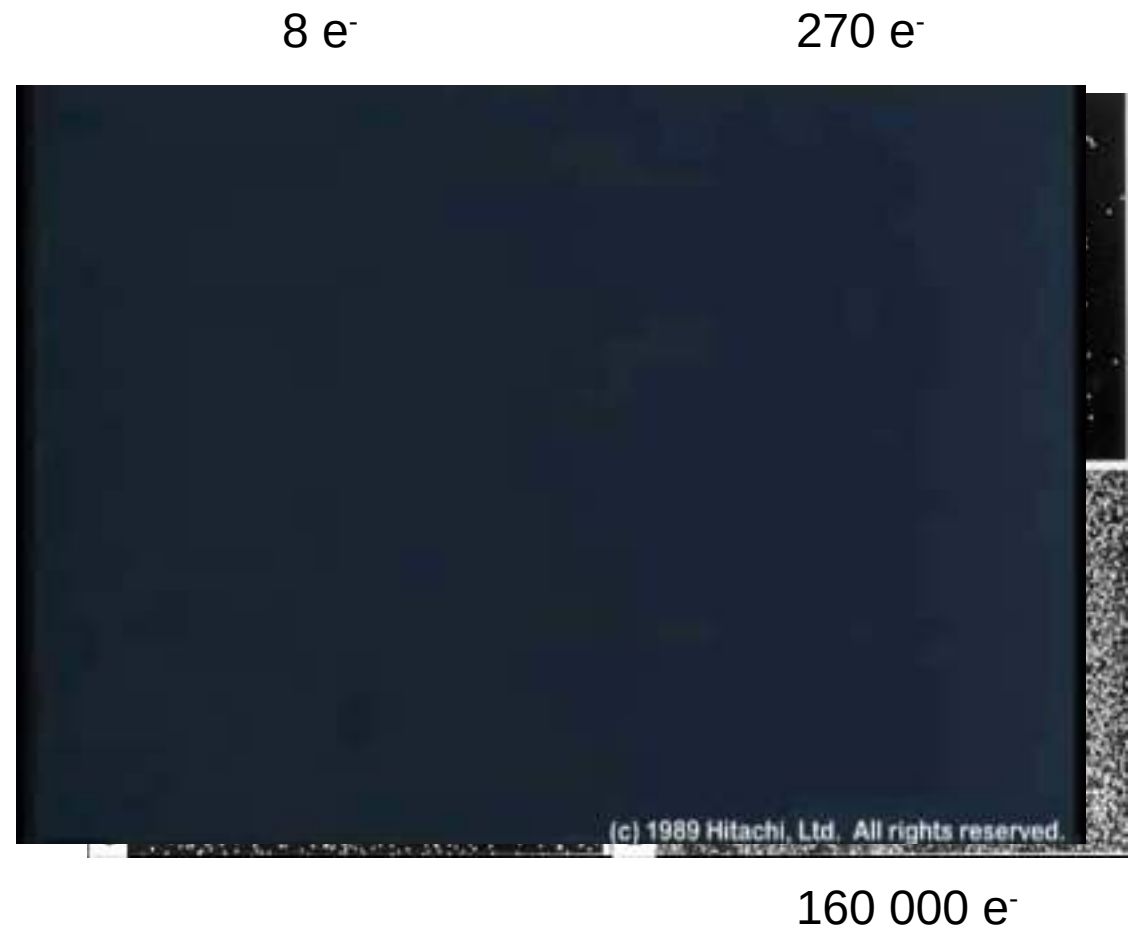
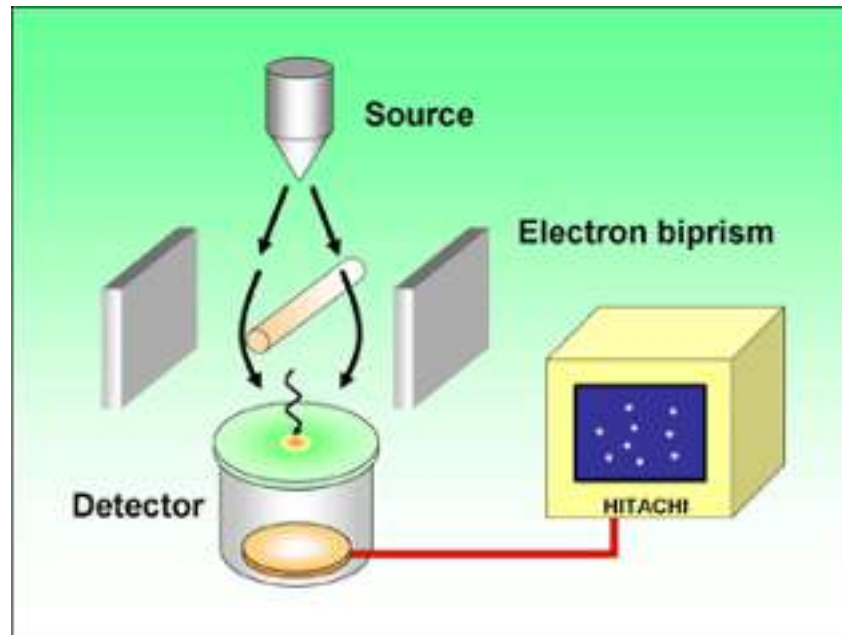
$$(l_2 - l_1) \underbrace{(l_2 + l_1)}_{2L} = 2dy$$



$$(l_2 - l_1) = n\lambda = y \frac{d}{L}$$

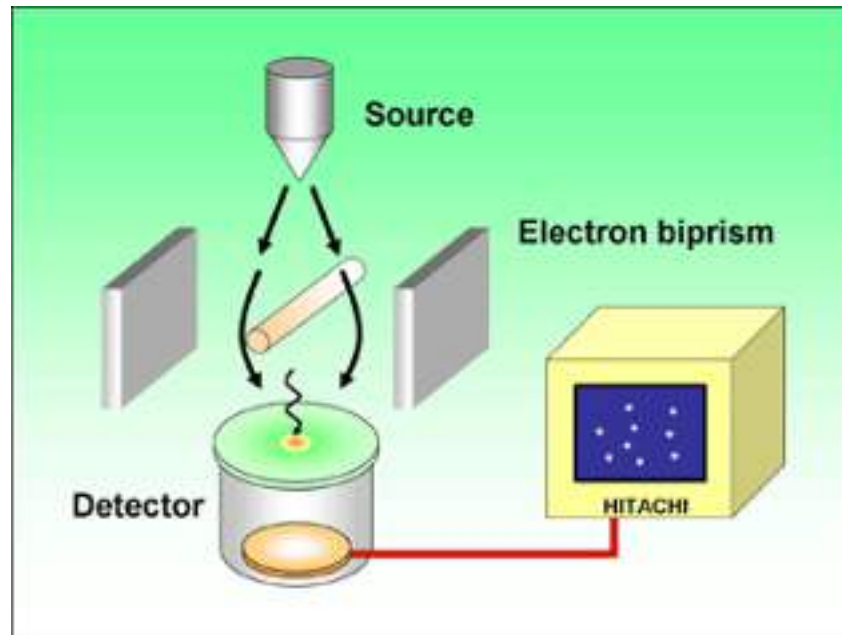
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

elektronové biprisma



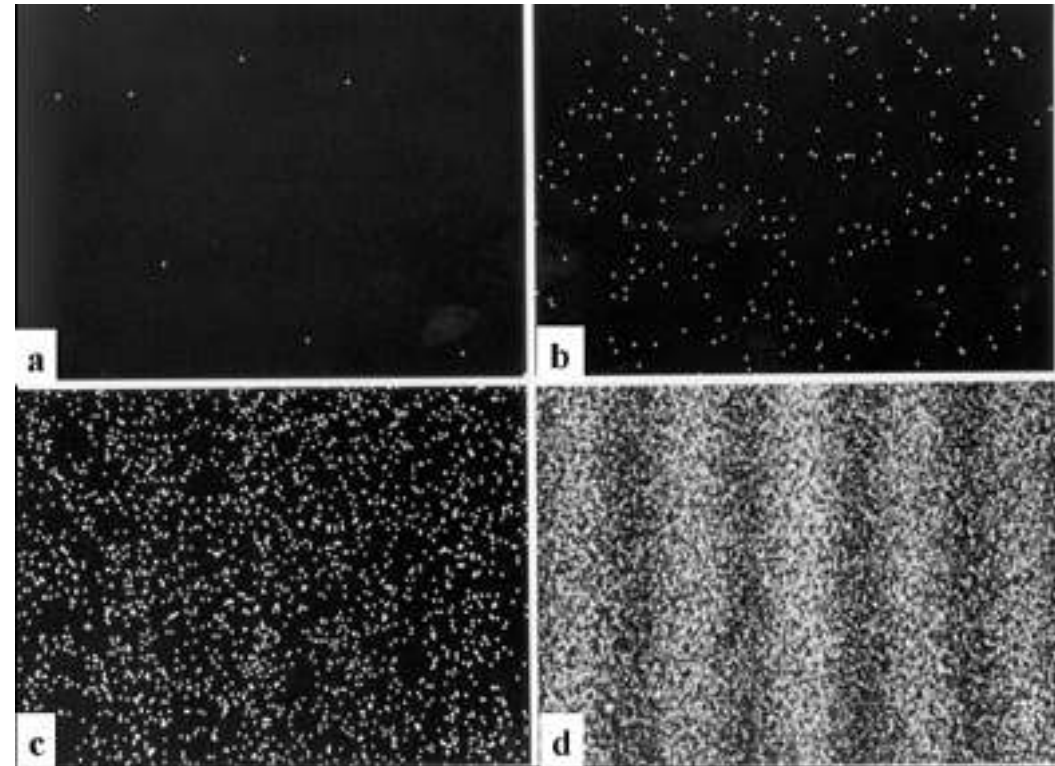
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

elektronové biprisma



8 e⁻

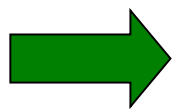
270 e⁻



2 000 e⁻

160 000 e⁻

- elektrony dopadají jako body
- stochastický proces - statistika teček
- **tečky složí interferenční obraz**



- každý elektron vnímá obě cesty
- elektron interferuje sám se sebou

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter částic – kvantově-mechanický pohled

$$\text{intenzita} \approx |\Psi(\vec{r})|^2$$

Schrödinger ... klasická částice ve vlnové funkci rozmazaná - obláček

M. Born: statistická interpretace

$\Psi(\vec{r})$... hustota pravděpodobnosti

$|\Psi(\vec{r})|^2 dV$ pravděpodobnost na objem dV

$$\int |\Psi(\vec{r})|^2 dV = 1 \quad \text{normalizace, částice existuje}$$



Max Born
(1882-1970)
1954- Nob.cena

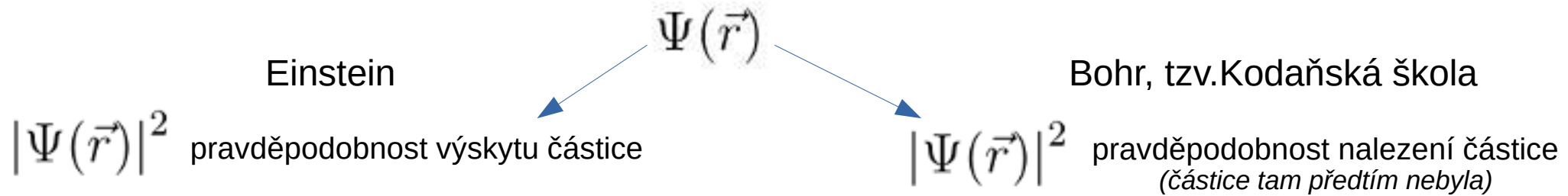


čeho je to pravděpodobnost



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter částic – kvantově-mechanický pohled



- částice někde jsou
- jsou tam samy o sobě
- dá se třeba zjistit více než $|\Psi(\vec{r})|^2$

⇒ QM je dobře,
ale něco chybí, je neúplná

- bez detekce částice nejsou nikde s absolutní určitostí
- detekce v kontextu s daným přístrojem
- neurčitost, základní omezení

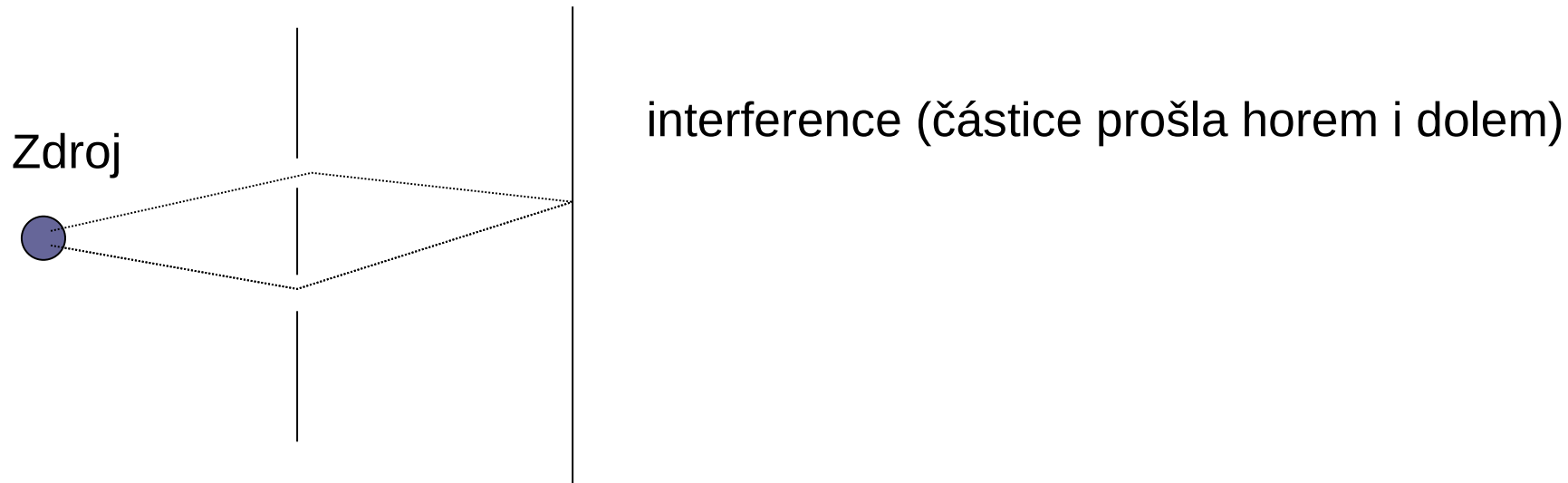
⇒ QM je úplná
(poznání je oslabeno, nám to připadá nepřirozené, divné)

experimentální rozhodnutí ve prospěch kanonické interpretace

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter částic – kvantově-mechanický pohled

which way ?

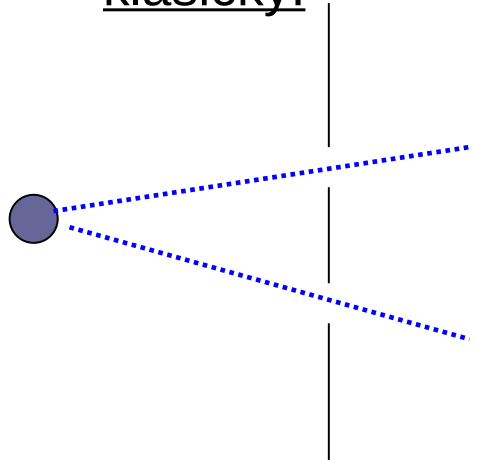


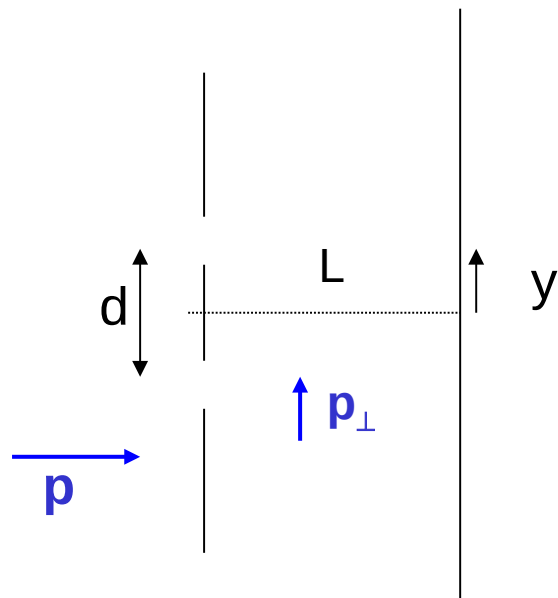
? Ize pozorovat interferenci a zároveň vědět kudy částice prošla?

Einstein vs Bohr

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter částic – kvantově-mechanický pohled

<u>klasicky:</u>	<u>kvantově</u>
	$\psi = \psi_H + \psi_D$ $W = \psi_H ^2 + \psi_D ^2 + 2 \operatorname{Re} \psi_H \psi_D^*$
$W = W_H + W_D$	<p>nelokální člen x lokální pohled na částice podle Einsteina</p>



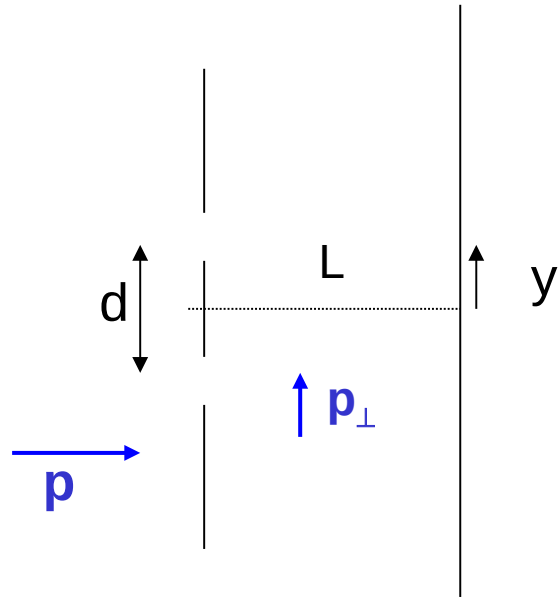
(d – neurčitost v poloze, nevím, jakou šterbinou částice prošla)

$\Delta y < d/4$ – potřebná přesnost polohy částice

$$\Delta p_{\perp} \Delta y \geq \frac{\hbar}{2} \quad \Rightarrow \quad \Delta p_{\perp} > \frac{2\hbar}{d}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vlnový charakter částic – kvantově-mechanický pohled



(d – neurčitost v poloze, nevím, jakou šěrbinou částice prošla)

$\Delta y < d/4$ – potřebná přesnost polohy částice

$$\Delta p_{\perp} \Delta y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta p_{\perp} > \frac{2\hbar}{d}$$

$$\delta = \frac{\Delta p_{\perp}}{p} L \quad \rightarrow \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

změna polohy dopadu částice na stínítko vlivem změny p_{\perp}

$$\delta > \frac{\lambda L}{\pi d}$$

$$\delta_0 = \frac{\lambda L}{2d}$$

vzdálenost maxima a minima v interferenčním obrazci

$$\delta \sim \delta_0$$

lokalizací zruším interferenční obrazec!!!

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Rozptyl obecněji

$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n(q) e^{-i\vec{q}\vec{R}_n}$$

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n(q) f_m^*(q) e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$

$$\vec{q}\vec{a}_1 = 2\pi h$$

$$\vec{q}\vec{a}_2 = 2\pi k$$

$$\vec{q}\vec{a}_3 = 2\pi l$$

podmínky difrakce
(konstruktivní interference)

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$

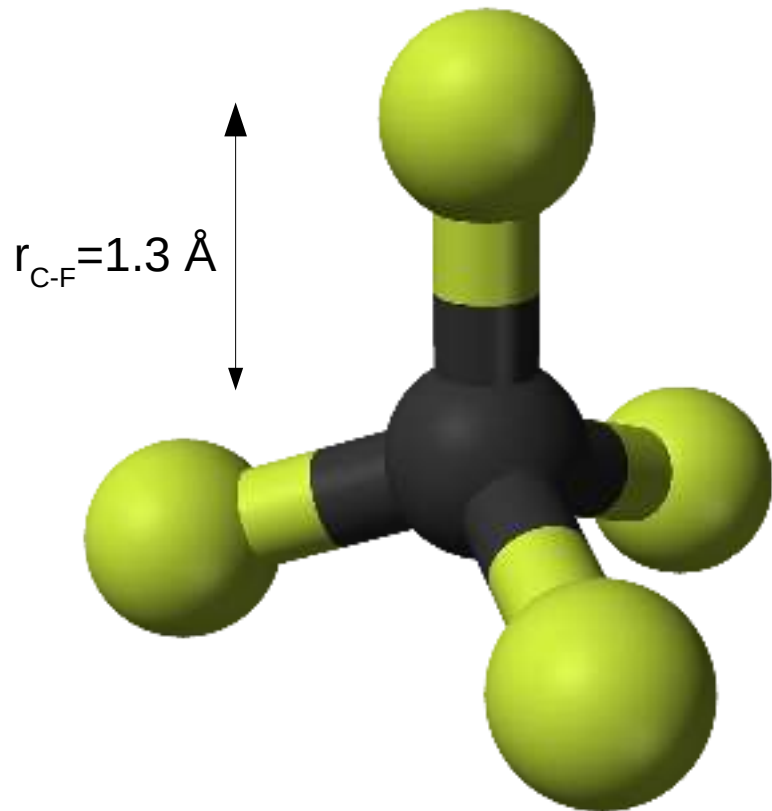
$$\vec{B}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

vektor reciproké mříže (kolmý k rovině (hkl))

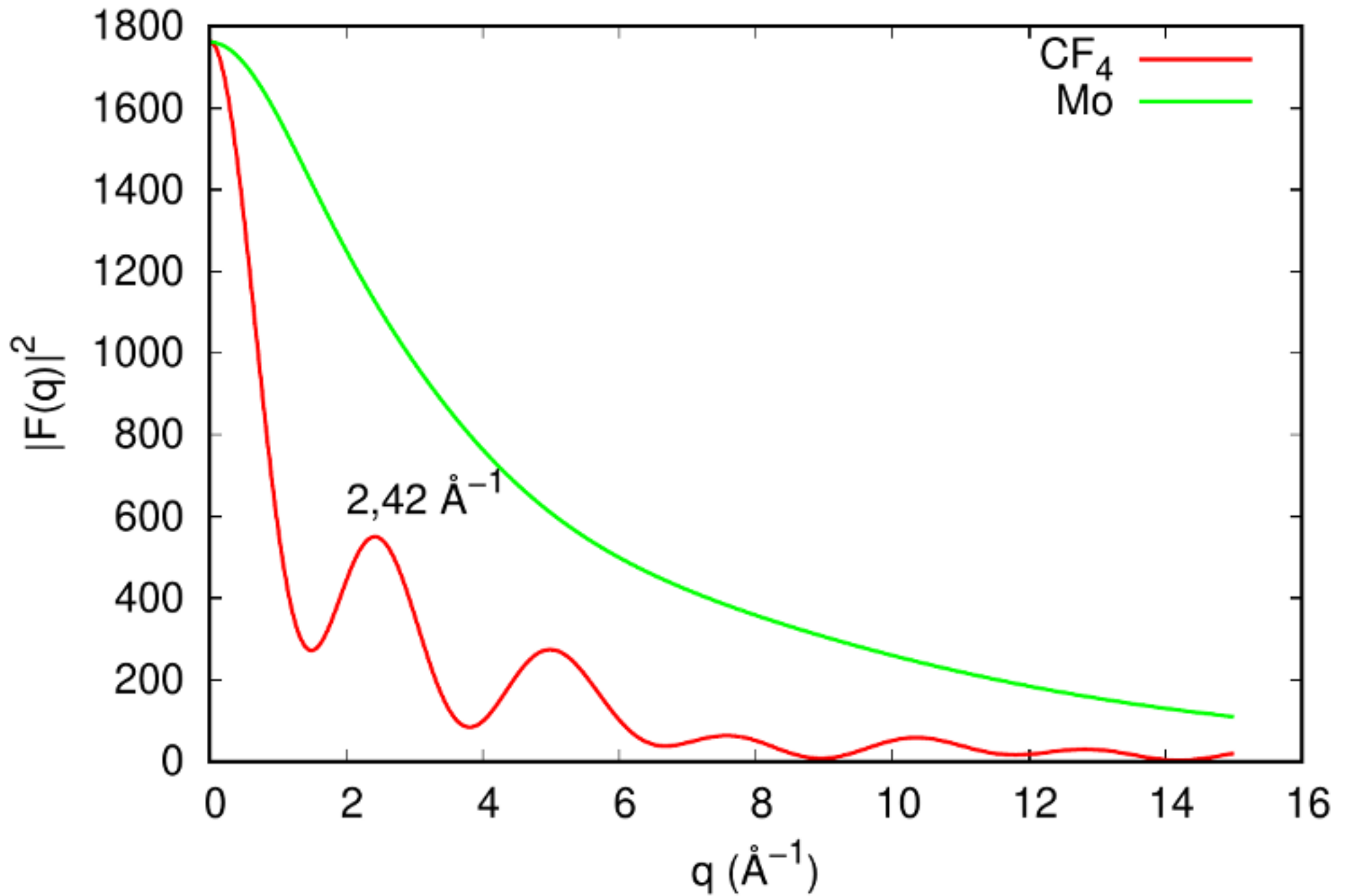
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{B}_{hkl}|}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

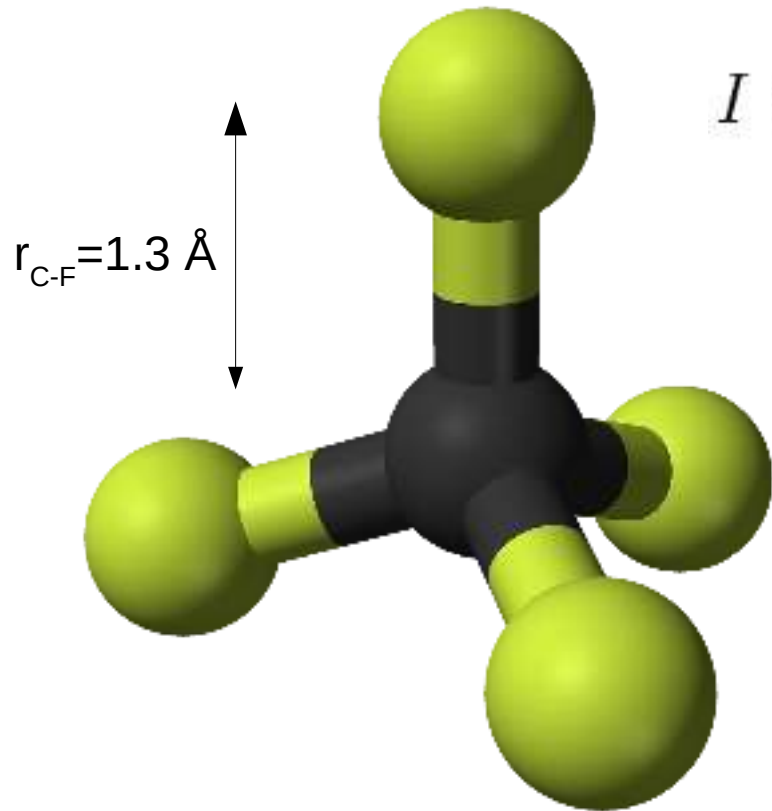
$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n(q) e^{-i\vec{q}\vec{R}_n}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



$$F(\vec{q}) = \sum_n f_n(q) e^{-i\vec{q}\vec{R}_n}$$

$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n(q) f_m^*(q) e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$

$$I \approx |F(q)|^2 = \sum_n \sum_m f_n(q) f_m^*(q) e^{iqr_{nm} \cos \varphi}$$

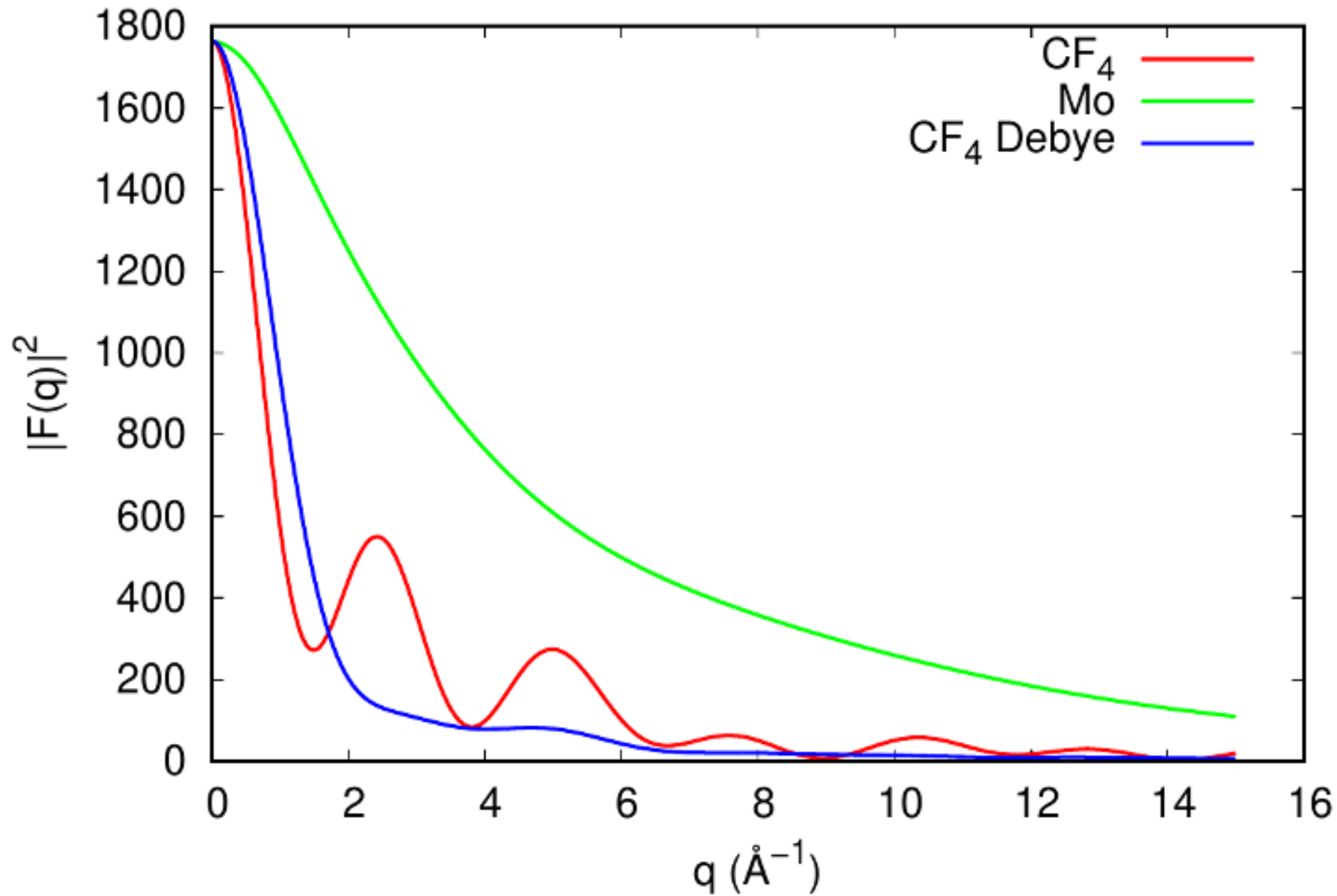


středování

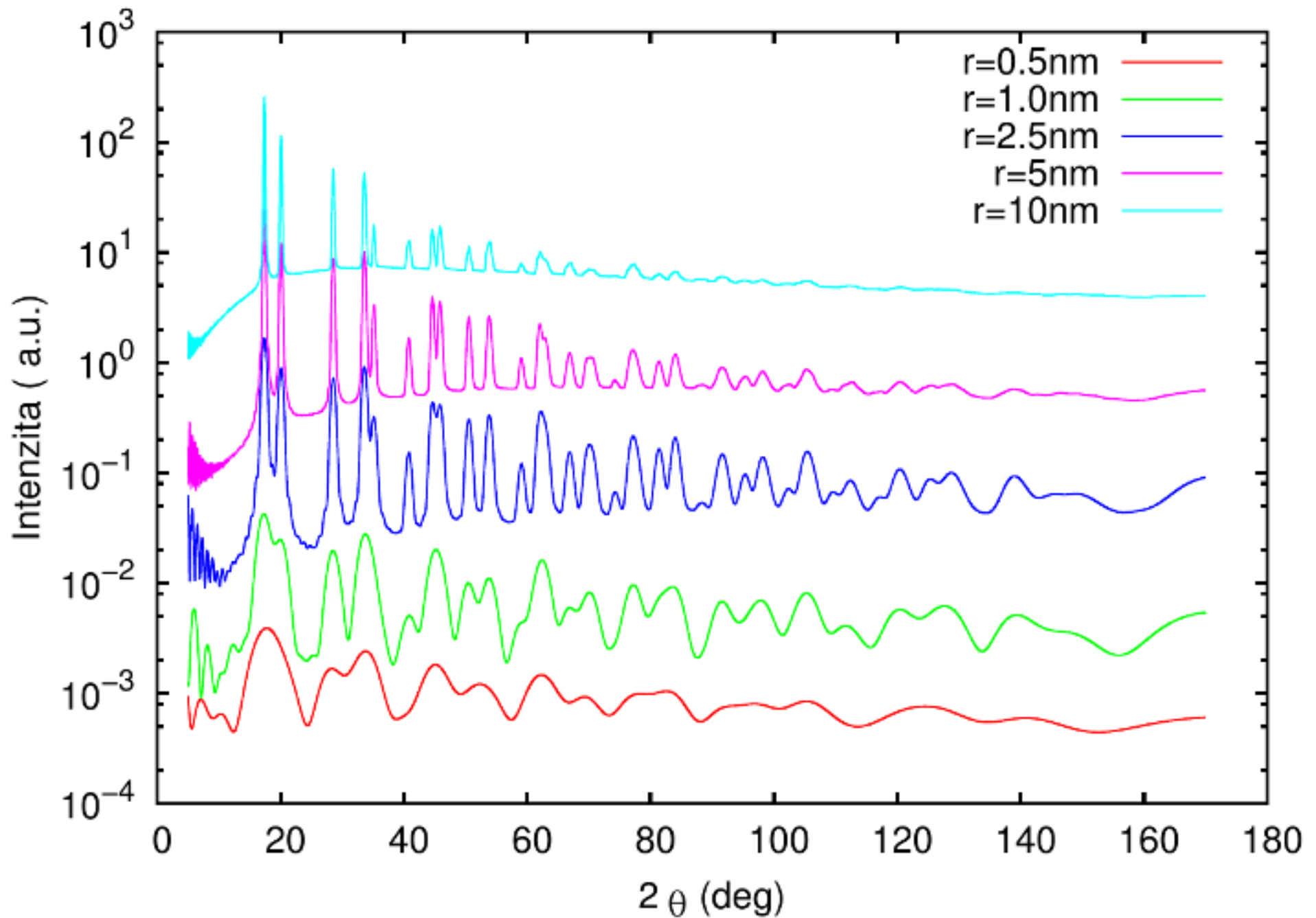
$$I \approx |F(q)|^2 = \sum_n \sum_m f_n(q) f_m^*(q) \frac{\sin(qr_{nm})}{qr_{nm}}$$

Debyeův vztah

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

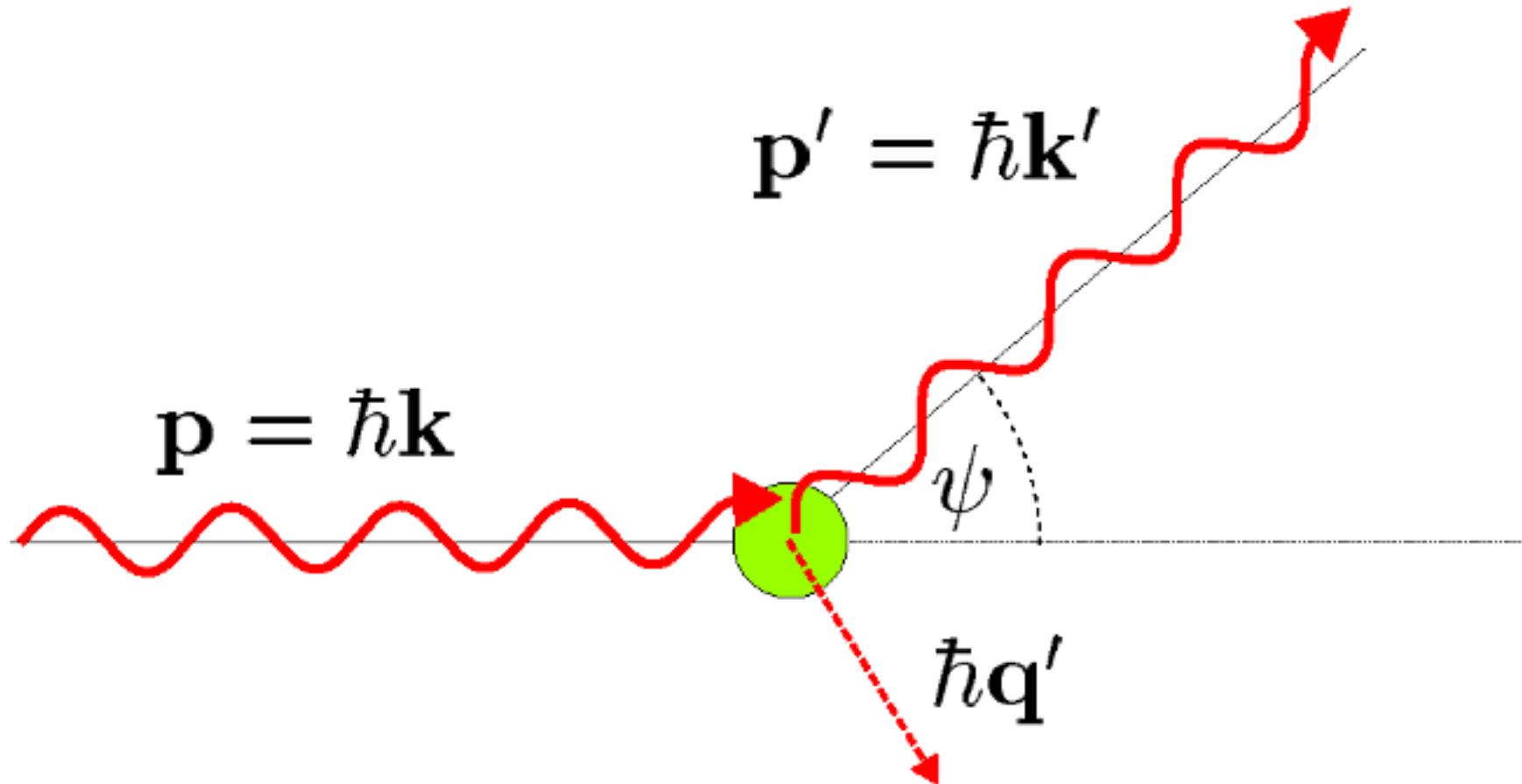


Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

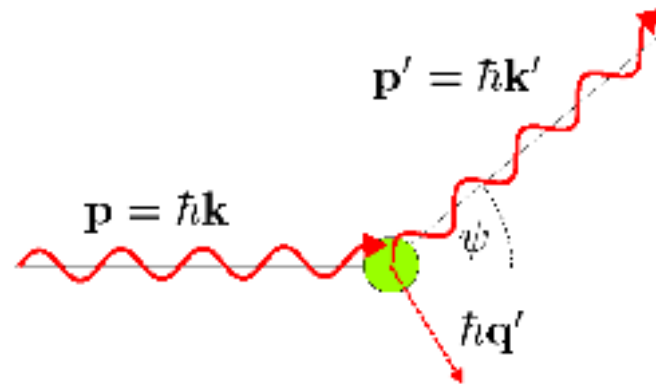
Comptonův rozptyl



Jak se změní vlnová délka fotonu po rozptylu?

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Comptonův rozptyl



$$E + E_e = E' + E'_e$$

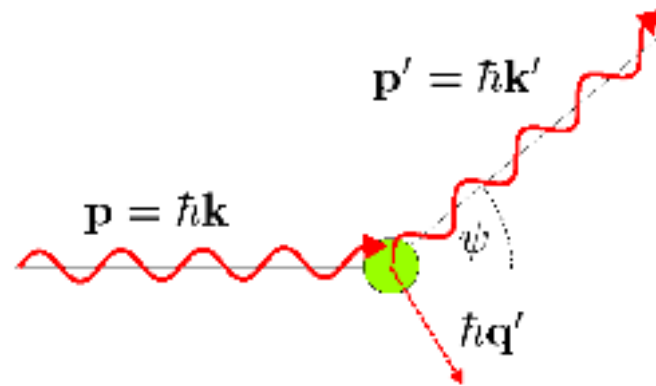
$$\vec{p} = \vec{p}' + \vec{p}'_e$$

$$E - E' = \frac{EE'}{m_e c^2} (1 - \cos \psi)$$

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \psi)$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

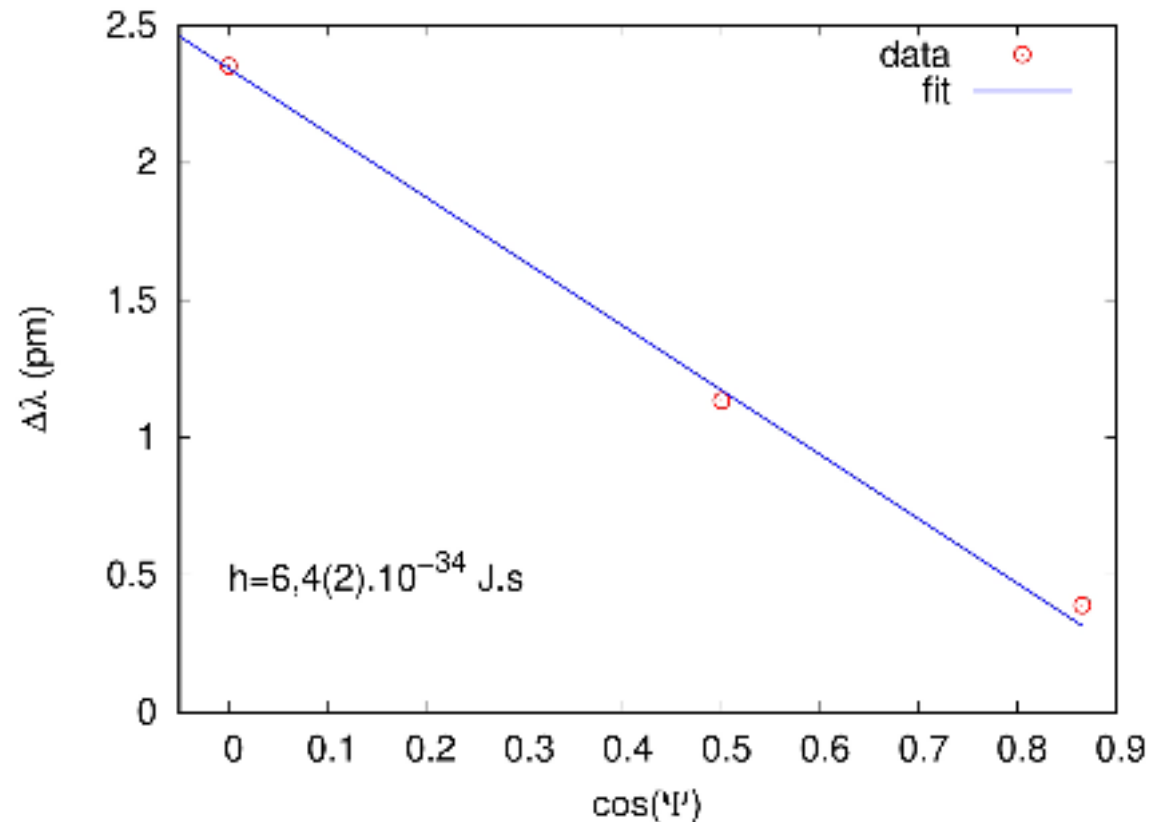
Comptonův rozptyl



$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \psi)$$

$$E_\gamma(^{137}\text{Cs}) = 661,7 \text{ keV}$$

Ψ ($^\circ$)	E'_γ (keV)	$\Delta\lambda$ (pm)
30	547,930	0,39
60	412,279	1,13
90	293,391	2,35



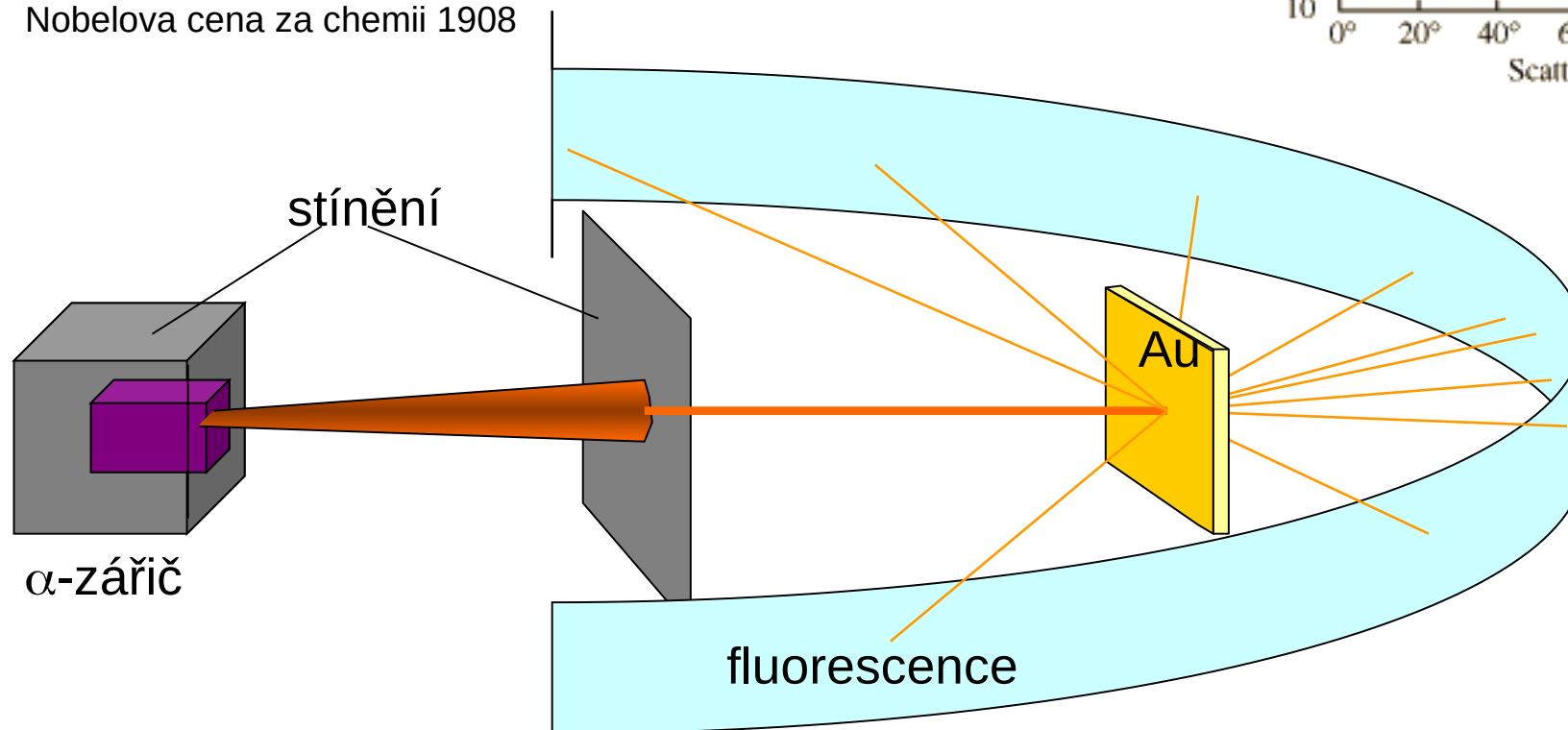
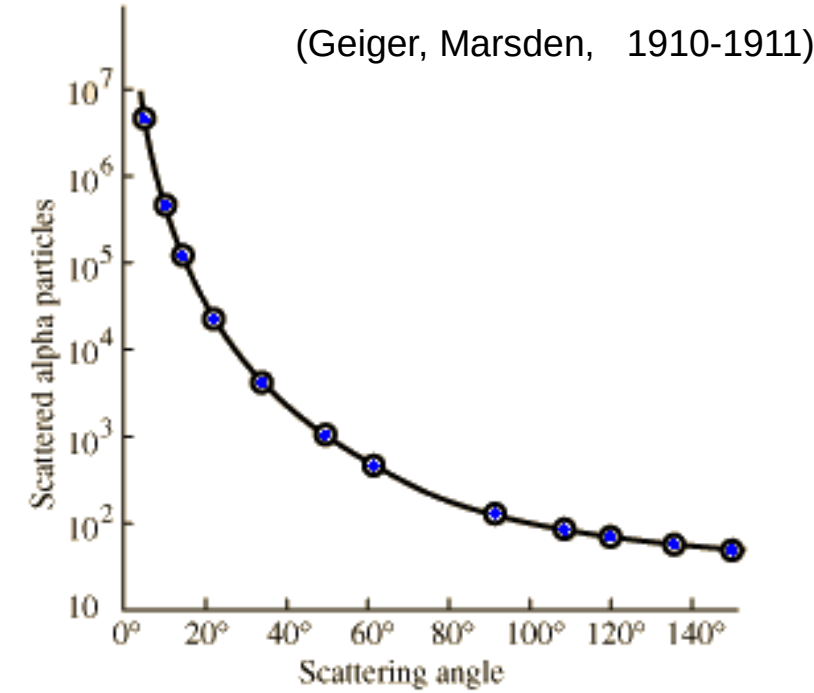
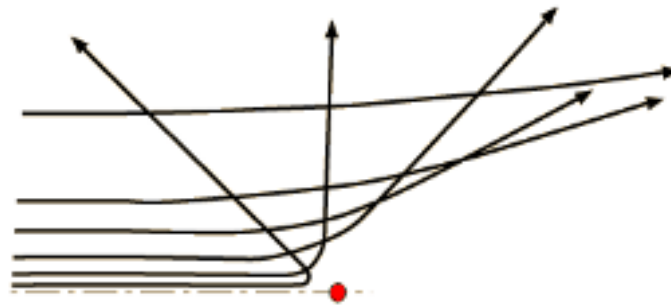
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Rutherfordův rozptyl



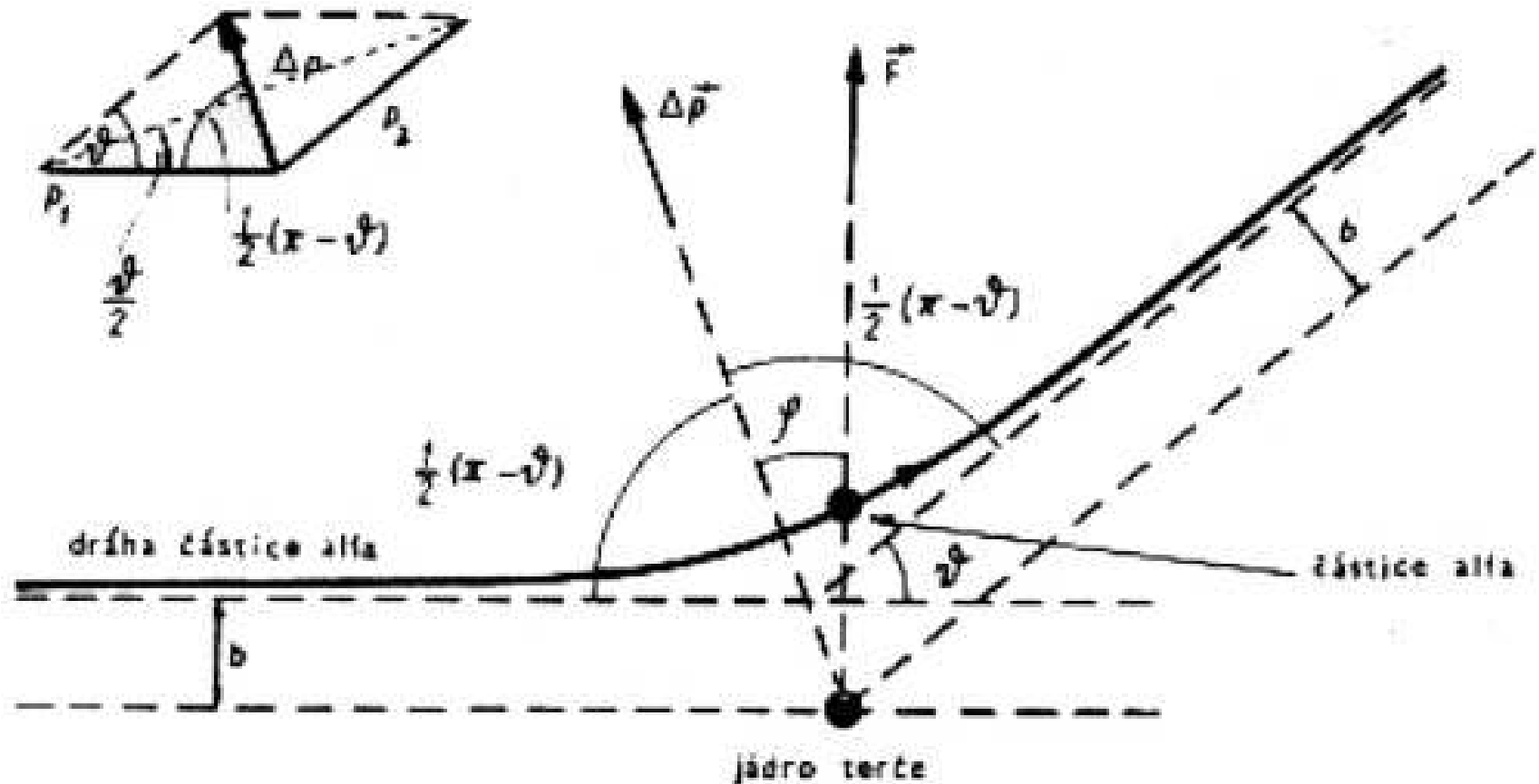
Ernest Rutherford
(1871-1937)

Nobelova cena za chemii 1908



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Rutherfordův rozptyl



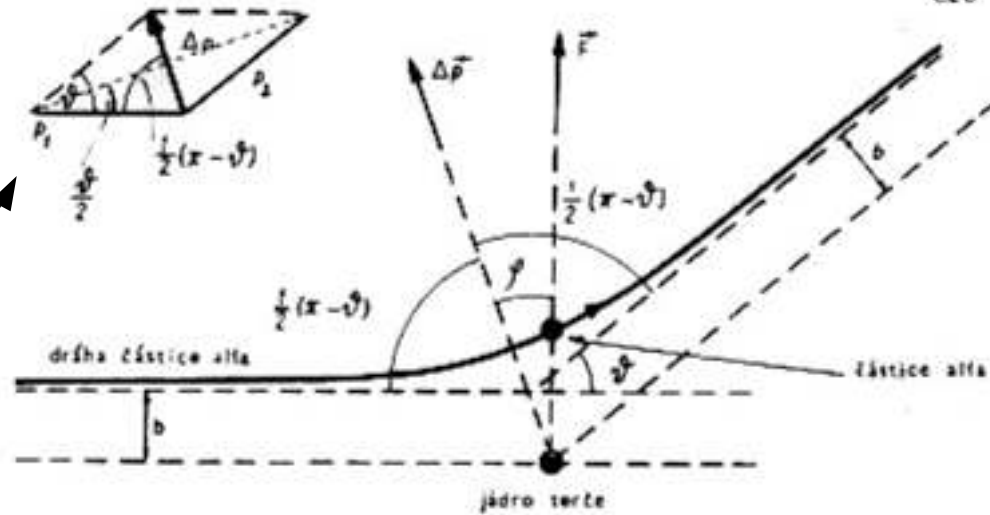
Obr. 5.7 Geometrická ilustrace pro popis Rutherfordova rozptylu.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Rutherfordův rozptyl

zákon zachování momentu hybnosti
(působení částice a jádra jen na spojnici)

$$I = m\omega r^2 = m \frac{d\varphi}{dt} r^2 = mvb = konst.$$



Obr. 5.7 Geometrická ilustrace pro popis Rutherfordova rozptylu.

$$\frac{dt}{d\varphi} = \frac{r^2}{vb}$$

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 = \int \vec{F} dt \quad \text{změna hybnosti } \alpha\text{-částice vlivem Coulombické interakce}$$

$$p_1 = p_2 = mv \quad \text{jádro nehybné – není změna hybnosti}$$

$$\frac{1}{2} \Delta p = mv \sin \frac{\vartheta}{2}$$

$$2mv \sin \frac{\vartheta}{2} = \int_0^{\infty} F \cos \varphi dt$$

$$= \int_{-\frac{\pi-\vartheta}{2}}^{\frac{\pi-\vartheta}{2}} F \cos \varphi \frac{dt}{d\varphi} d\varphi$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Rutherfordův rozptyl

síla F je coulombická

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2} \quad \frac{dt}{d\varphi} = \frac{r^2}{vb}$$

$$2mv \sin \frac{\vartheta}{2} = \int_{-\frac{\pi-\vartheta}{2}}^{\frac{\pi-\vartheta}{2}} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2Ze^2}{r^2} \frac{r^2}{vb} \cos \varphi d\varphi$$

$$E_{k,\alpha} b \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} = \cot g \frac{\vartheta}{2}$$

pod jakým úhlem se rozptýlí částice, je-li $v \rightarrow \infty$ záměrná vzdálenost b ($b(v)$ se nazývá srážkový parametr)

$$d\sigma = \frac{dN}{n}$$

diferenciální účinný průřez

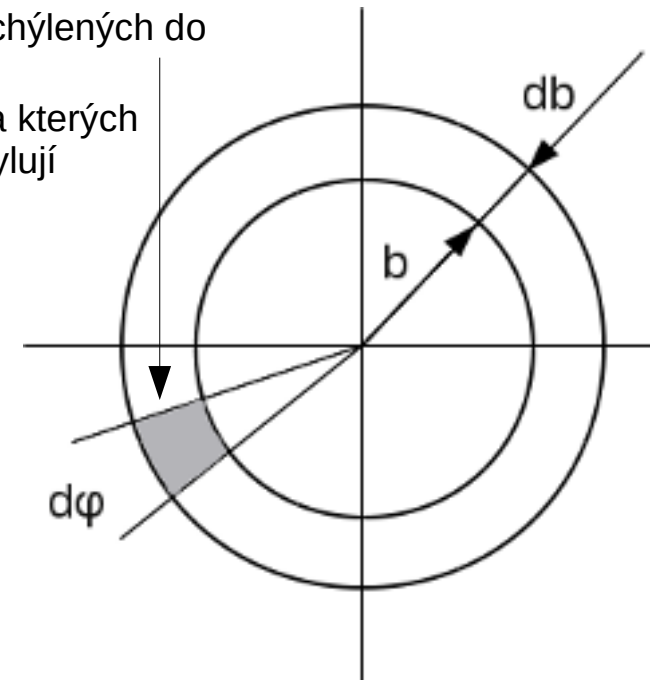
počet částic odchýlených do

hustota jader, na kterých se částice rozptylují

$$d\sigma = b(\vartheta) db d\varphi = b(\vartheta) \left| \frac{db(\vartheta)}{d\vartheta} \right| d\vartheta d\varphi$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b(\vartheta)}{\sin \vartheta} \left| \frac{db(\vartheta)}{d\vartheta} \right|$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{E_{k,\alpha}} \right)^2 \frac{1}{4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$$

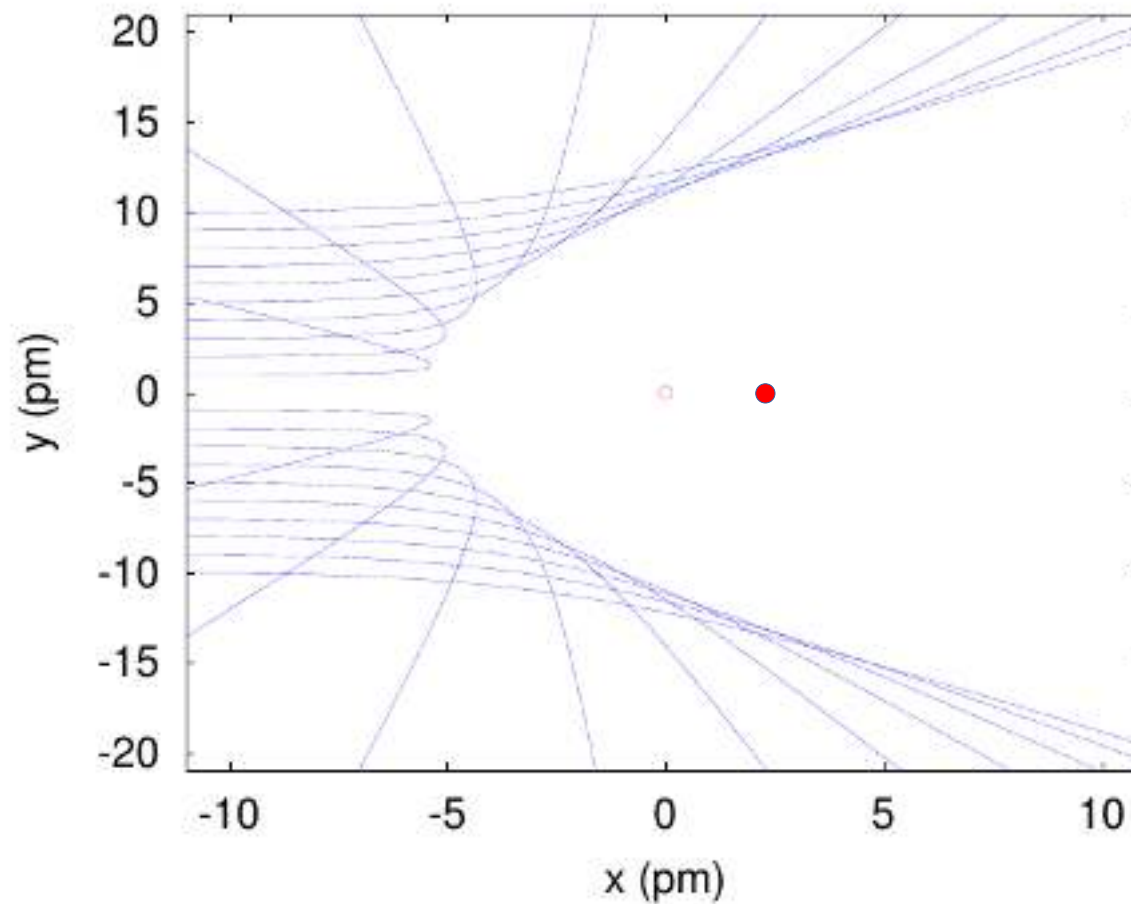
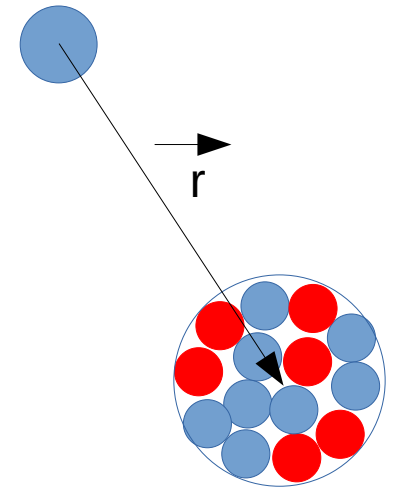


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Rutherfordův rozptyl

$$m_{\alpha} \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_{\alpha} Q_{Au}}{r^3} x$$

$$m_{\alpha} \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_{\alpha} Q_{Au}}{r^3} y$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Mikroskopy

Klasický optický mikroskop zvětšuje obraz předmětu pomocí optické soustavy

rozlišení $\sim 0.2\mu\text{m}$

Jak zvýšit rozlišení tak, abychom viděli atomy???

kratší vlnová délka

TEM, SEM – elektronový mikroskop

jiné principy

STM – skanovací tunelovací mikroskop

AFM – mikroskop atomové síly



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronový mikroskop



Ernst Ruska
(1906-1988)

TEM



1931



Manfred von Ardenne
(1907-1997)

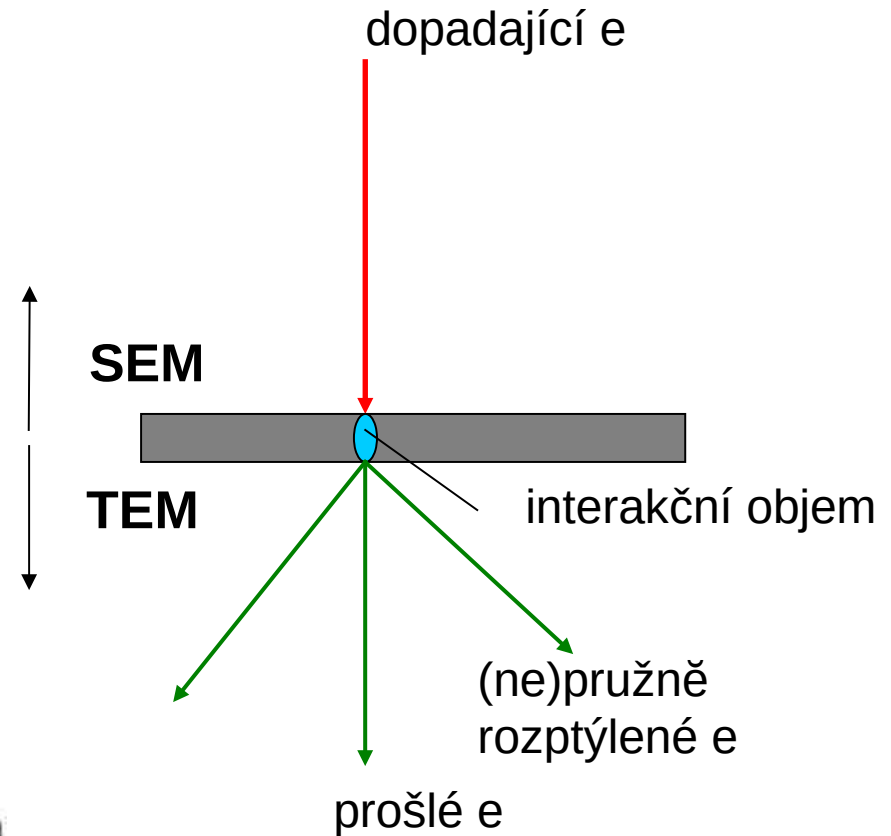
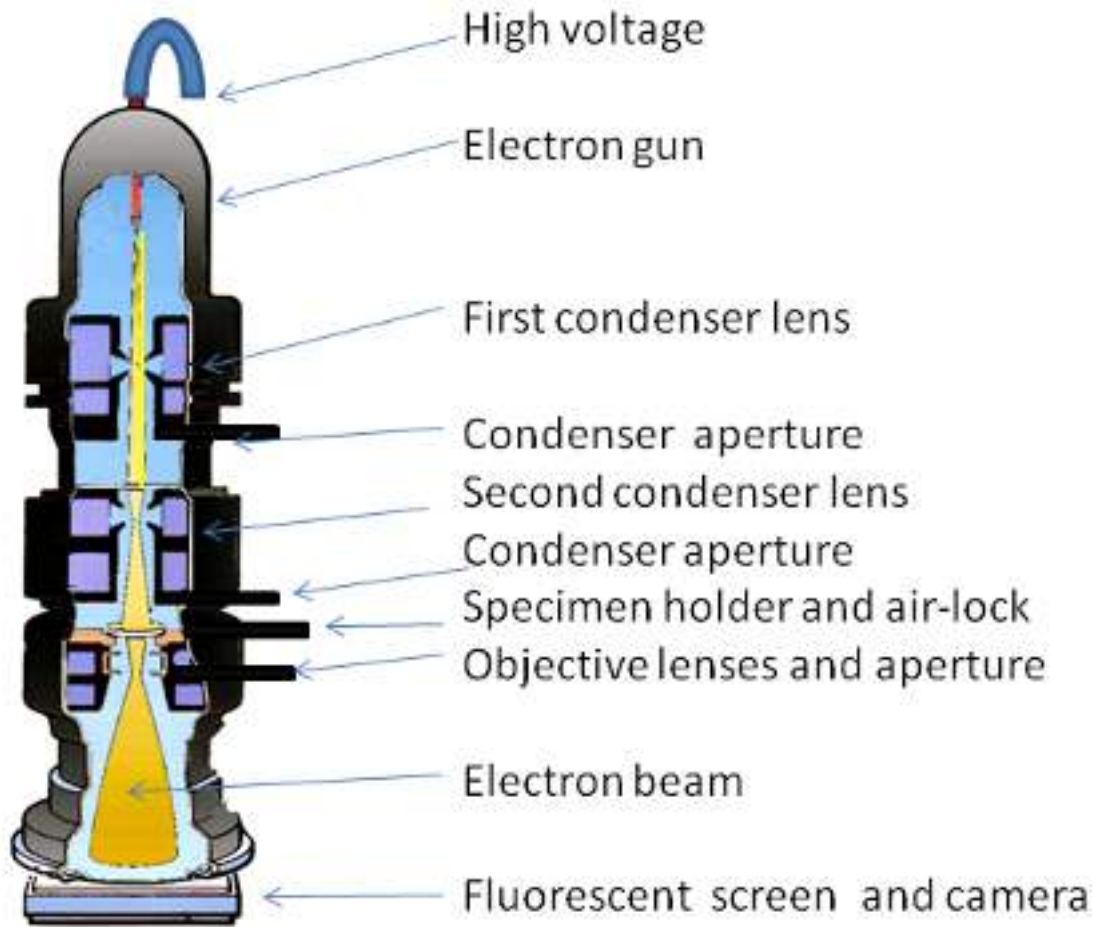
SEM



1937

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

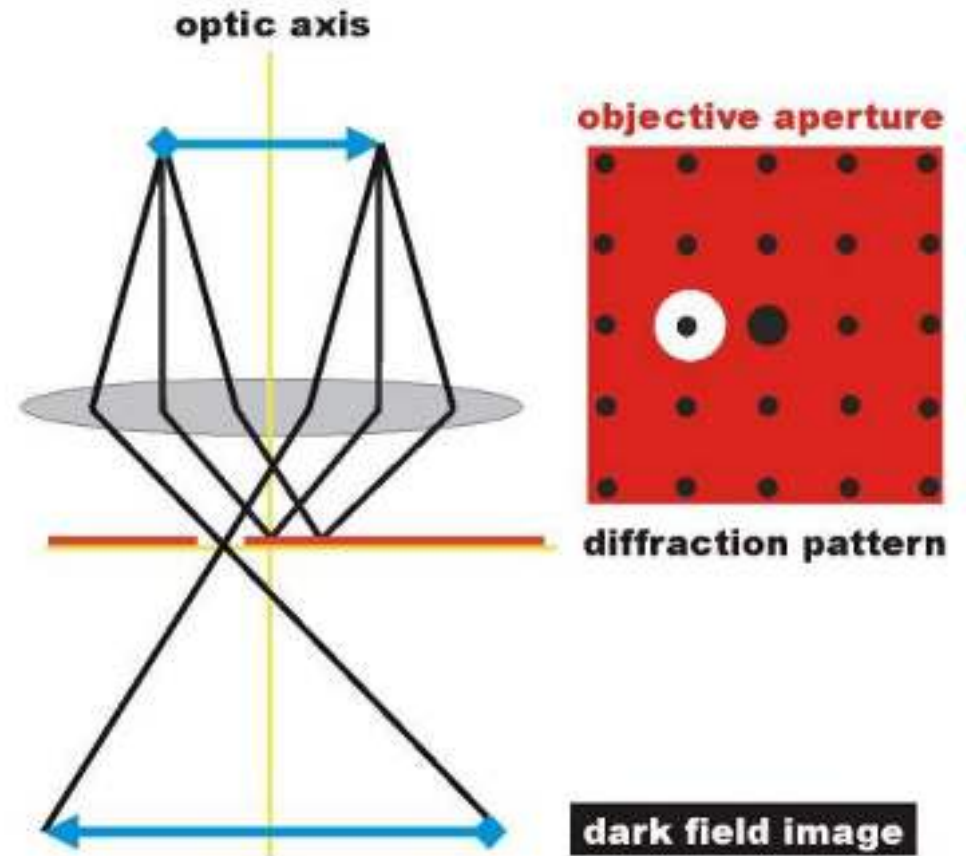
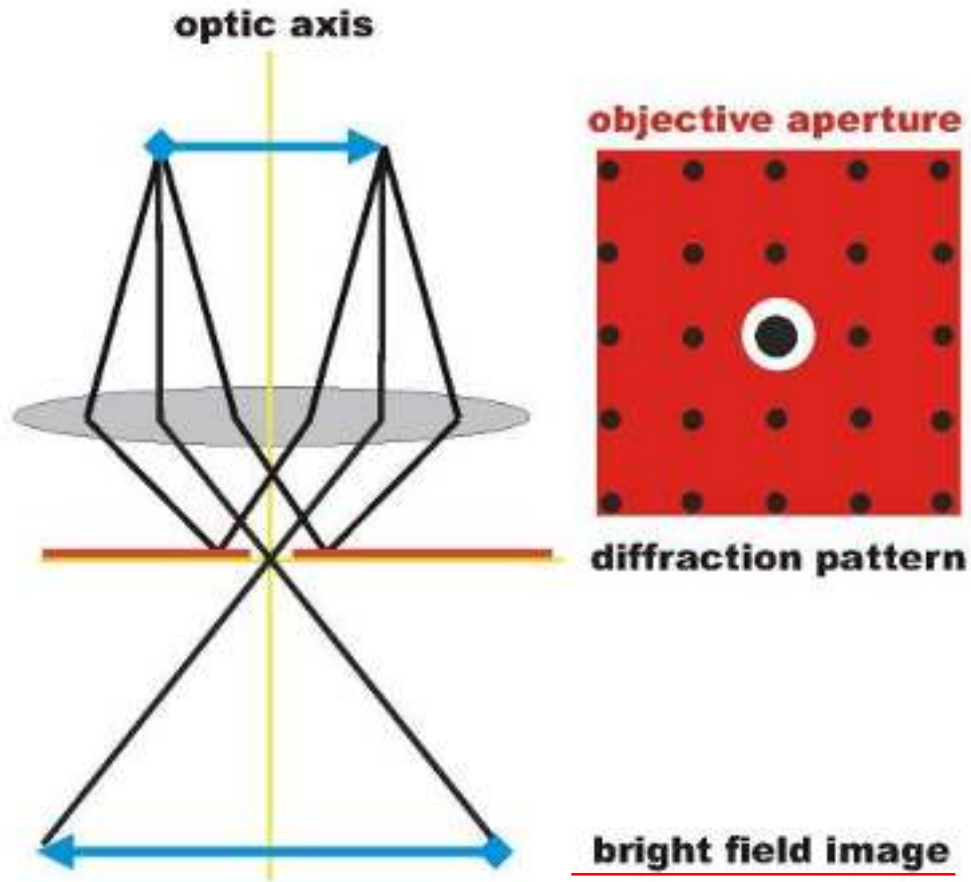
Elektronový mikroskop



Transmission Electron Microscope

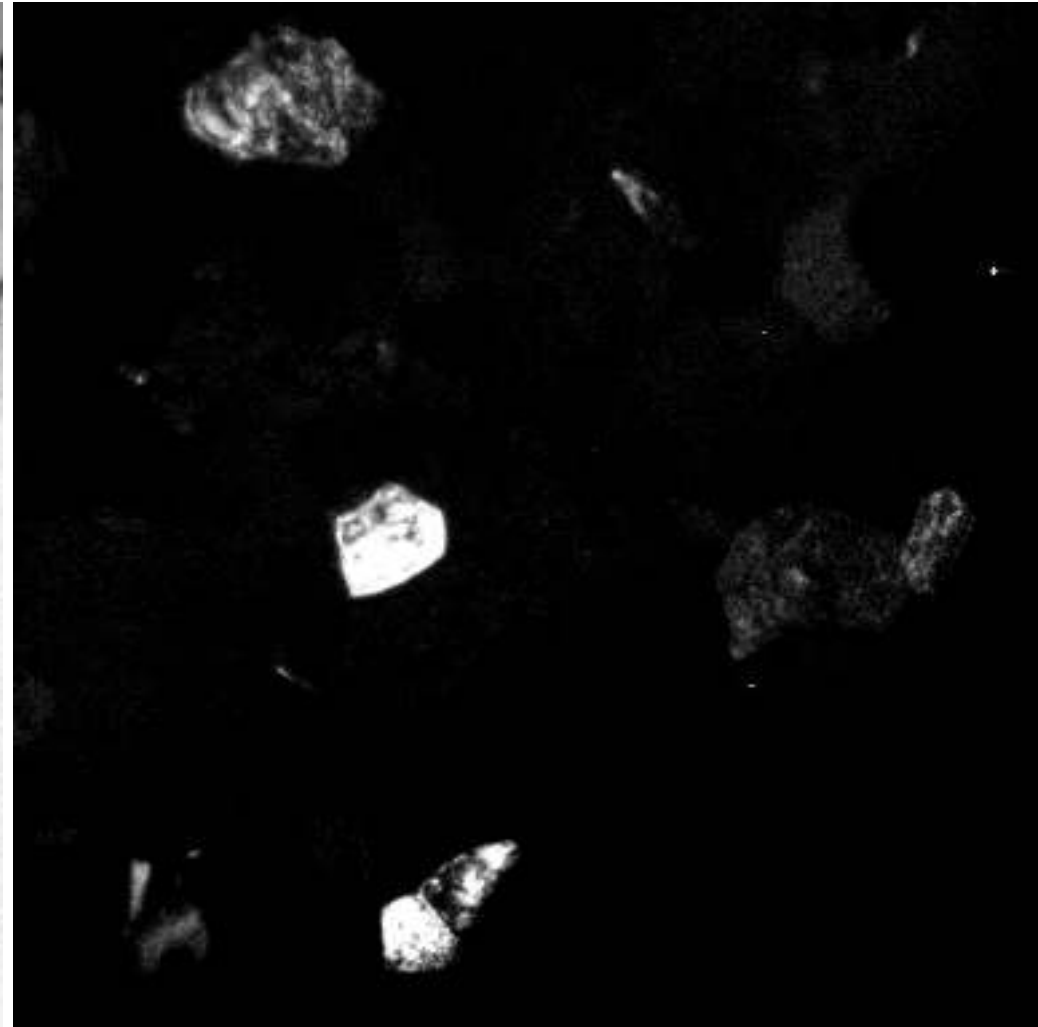
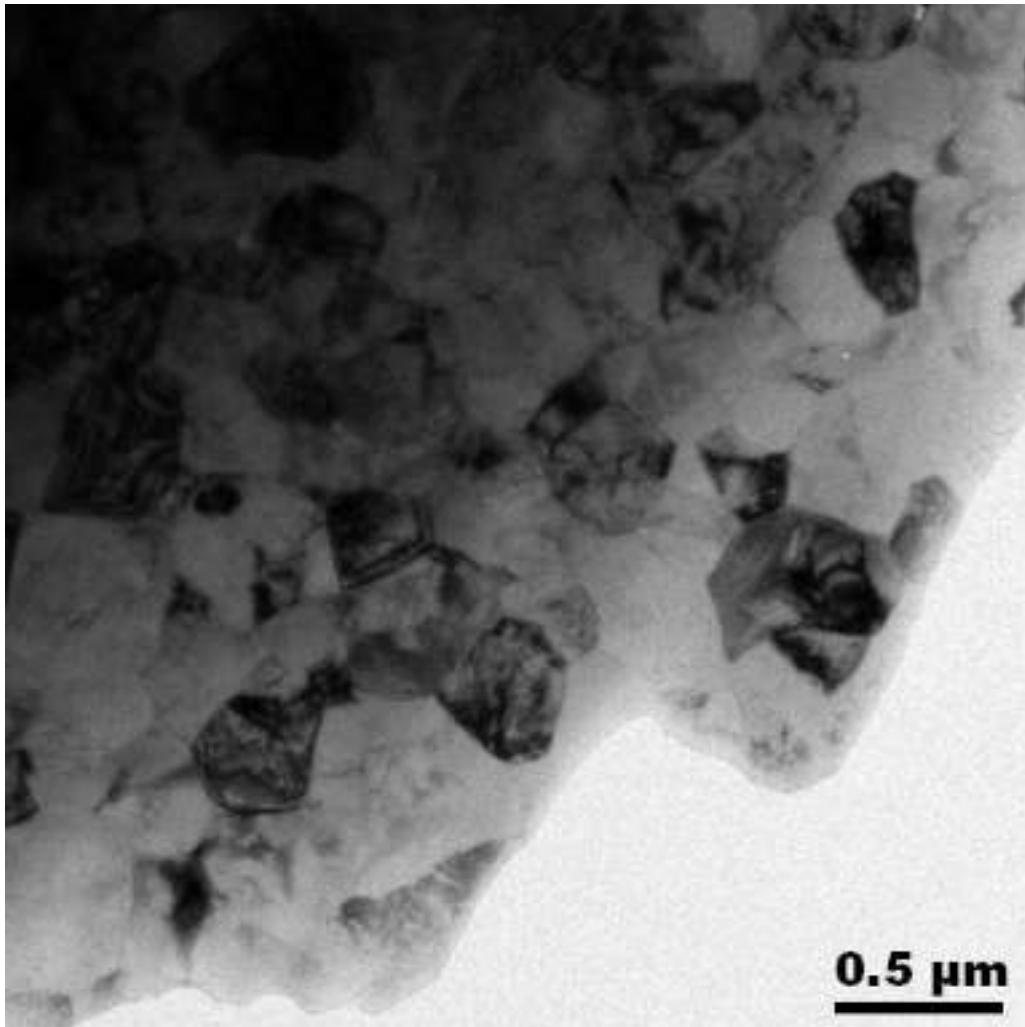
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronový mikroskop



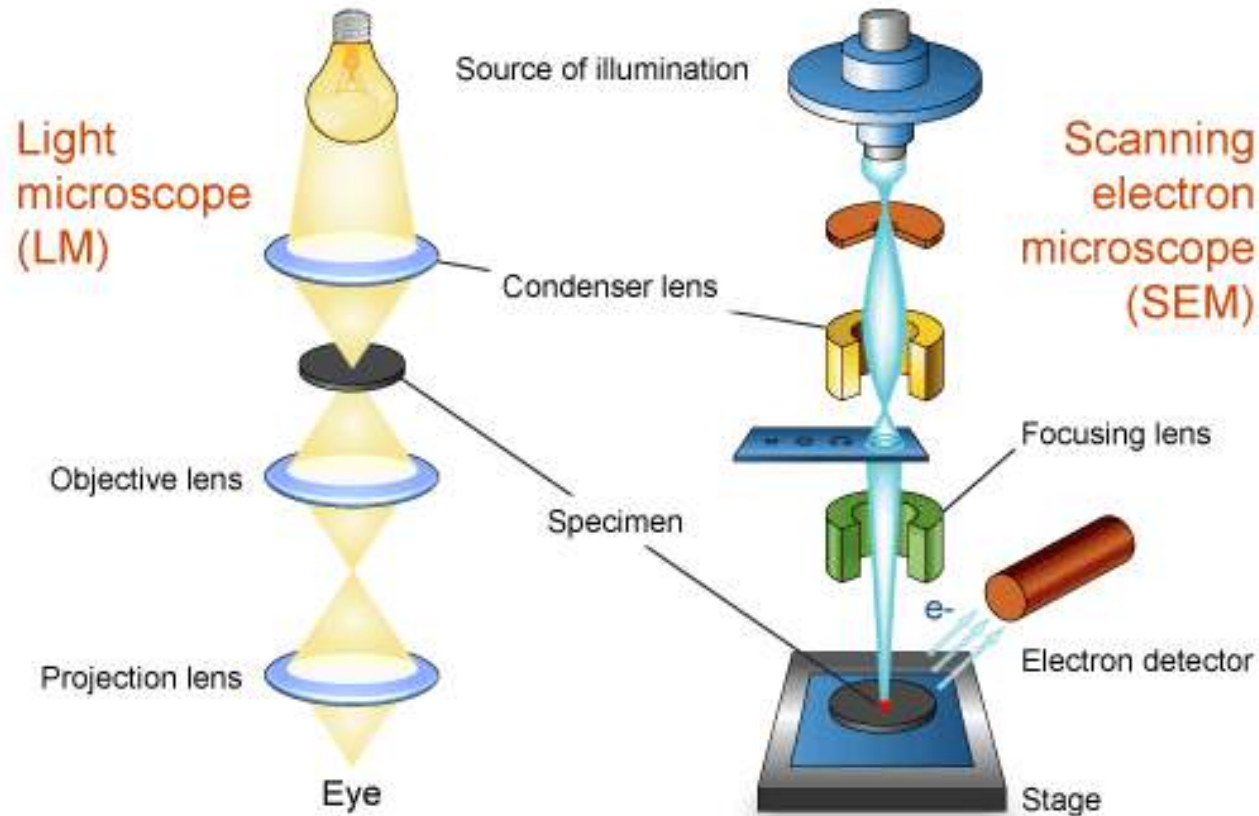
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronový mikroskop



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

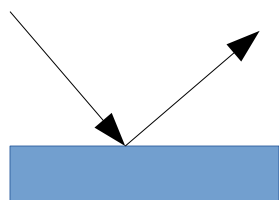
Elektronový mikroskop



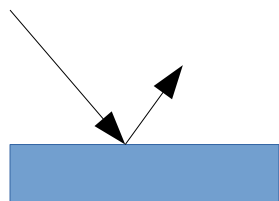
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

těžší prvky

lehčí prvky

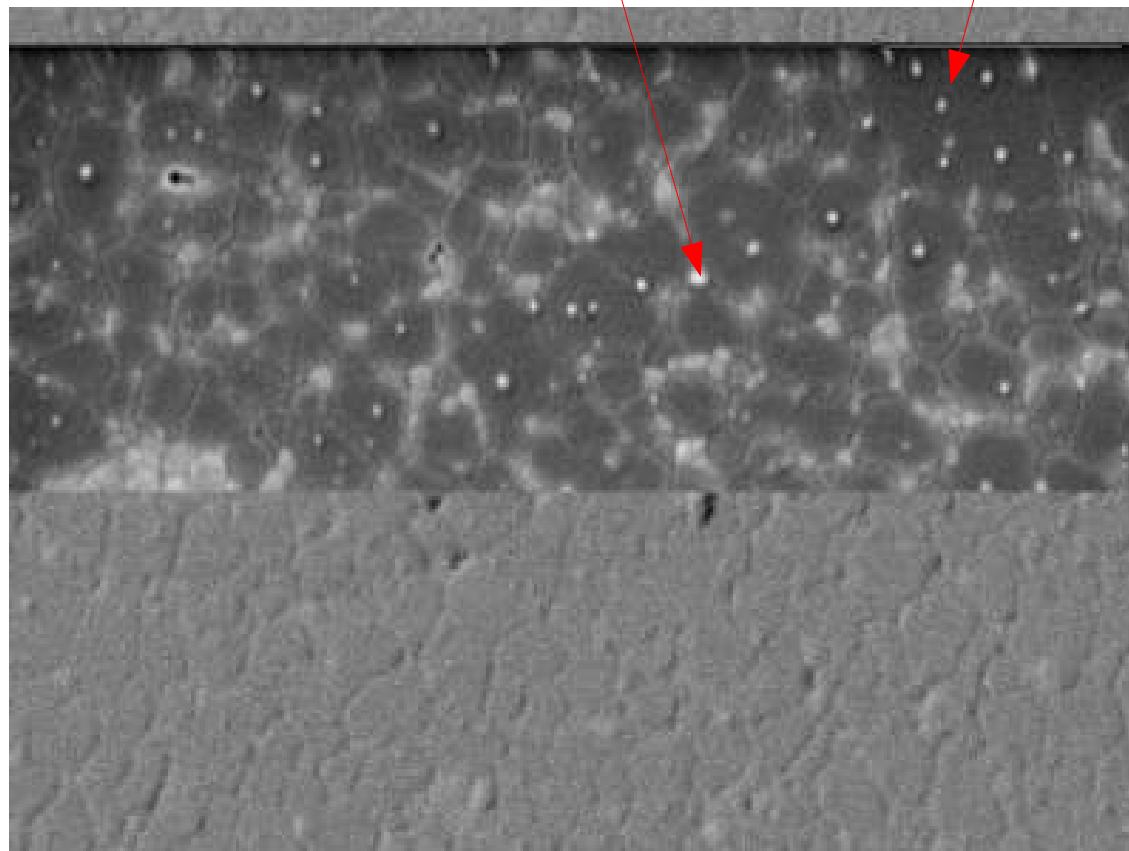


BS

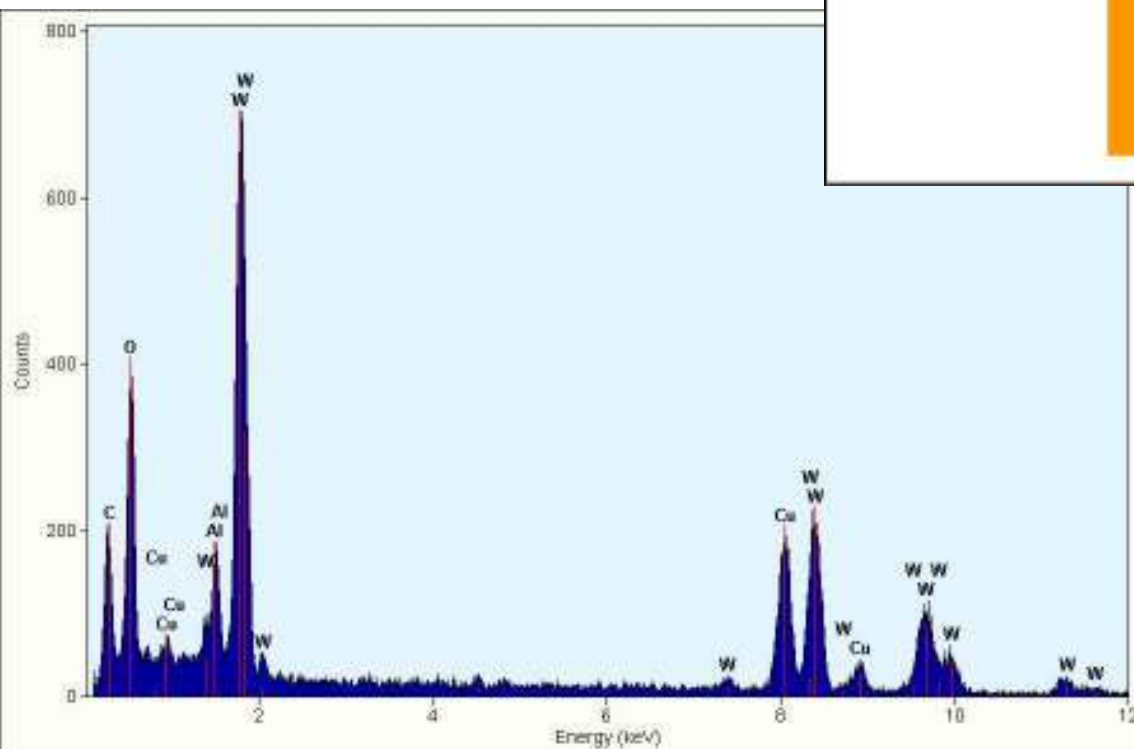
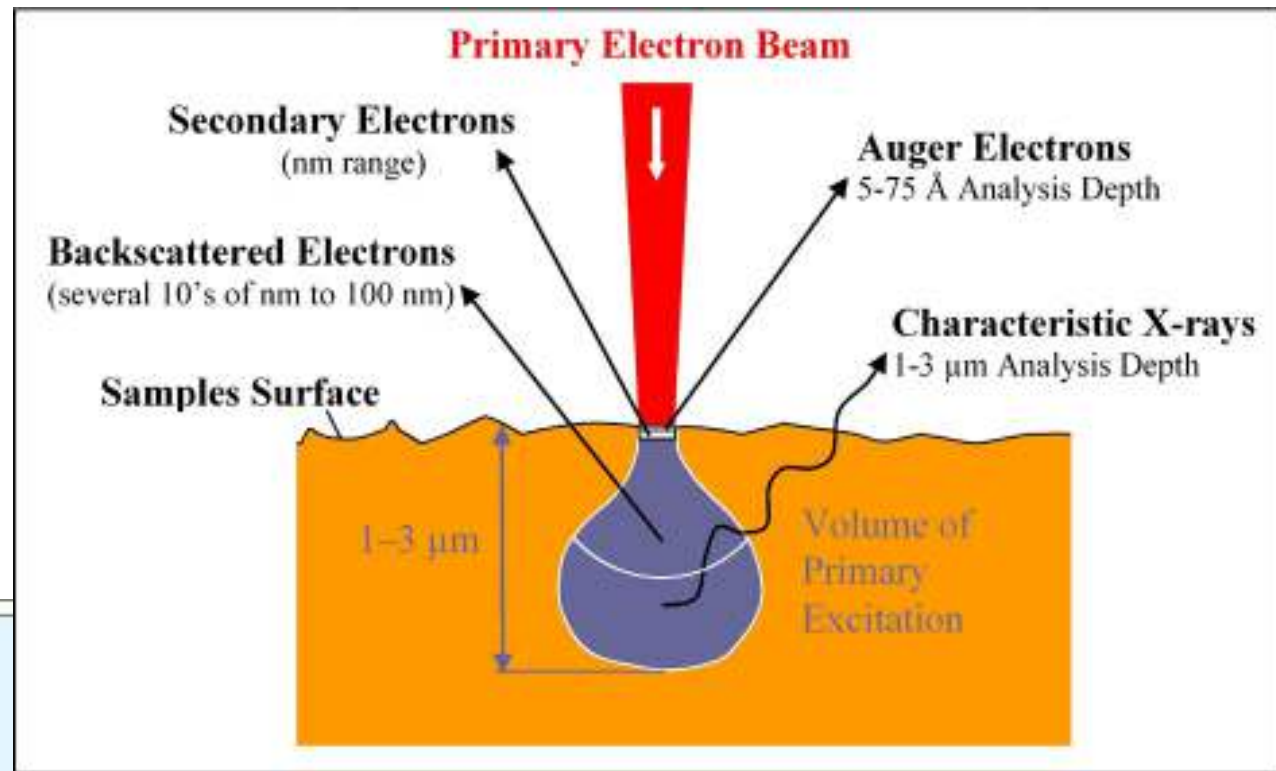
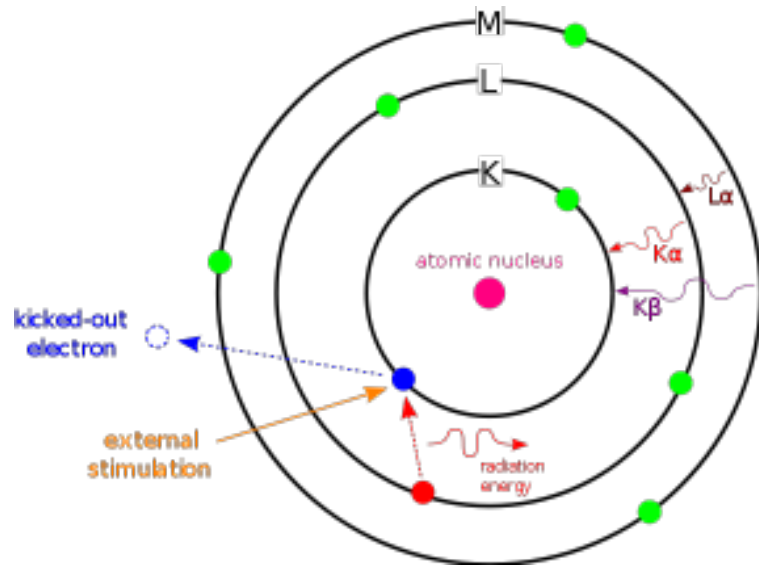


SE

$E_e \sim 50\text{eV}$



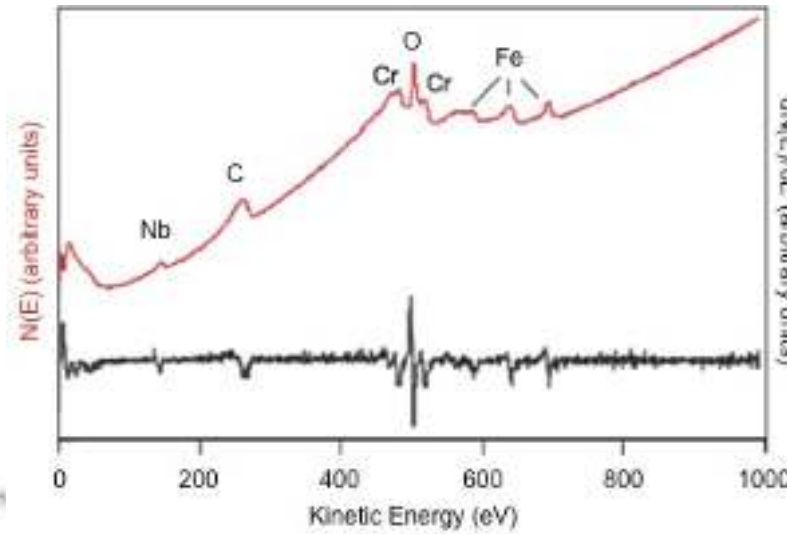
Atomová fyzika a elektronová struktura látek



EDX, EDAX, ...

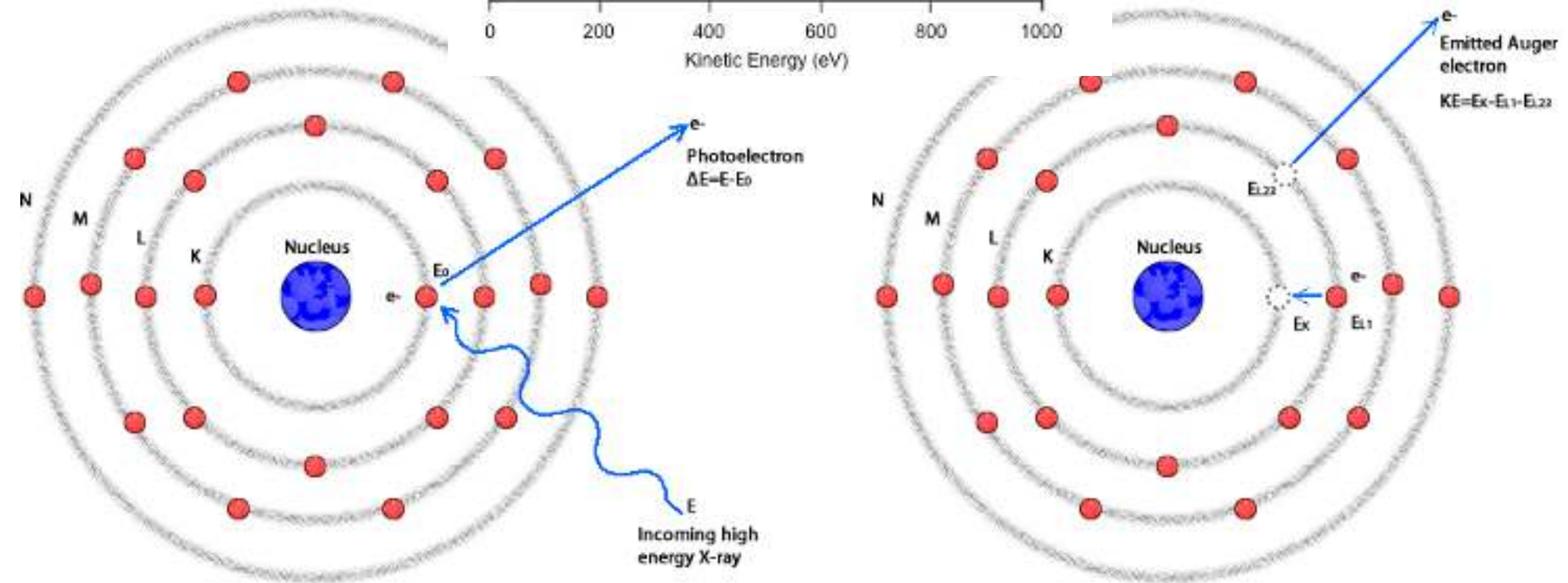
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Augerovy elektrony



Step 1

Step 2



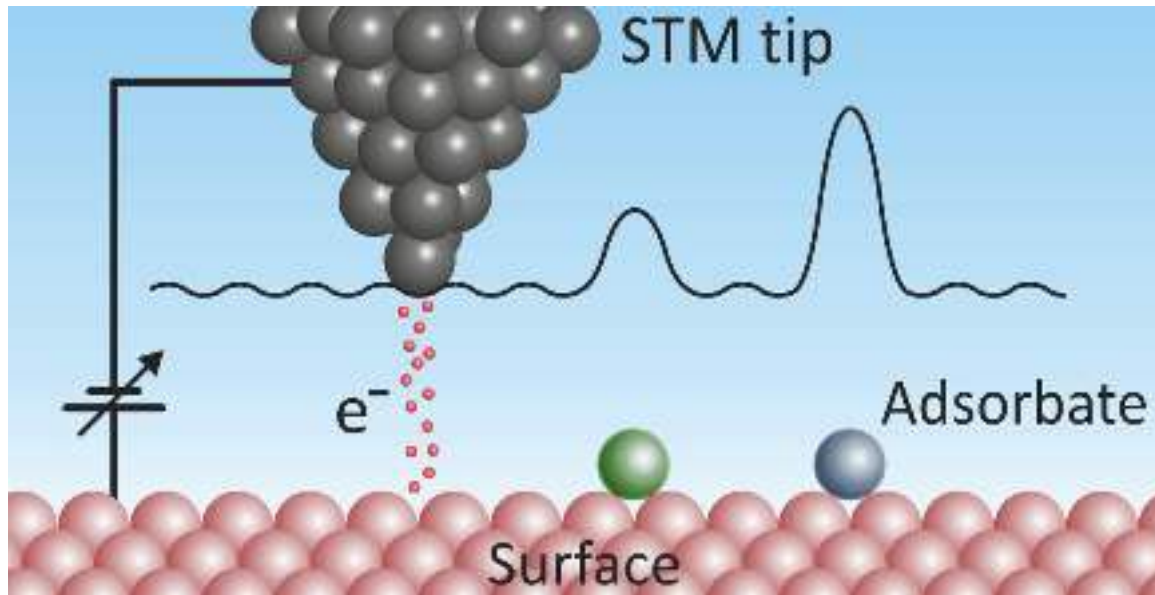
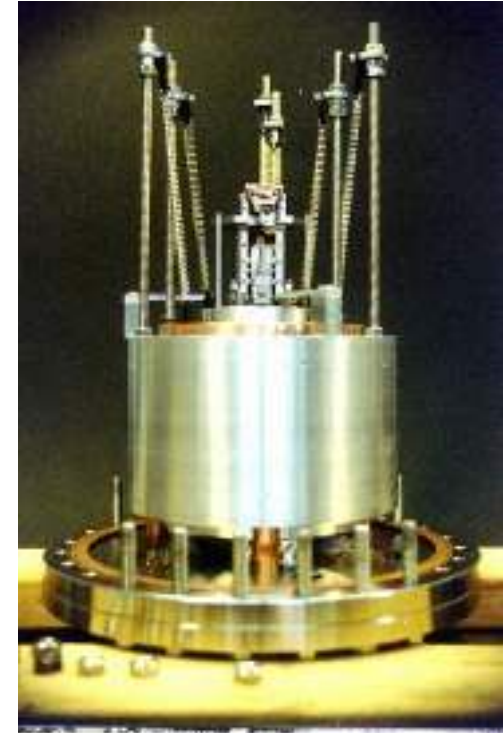
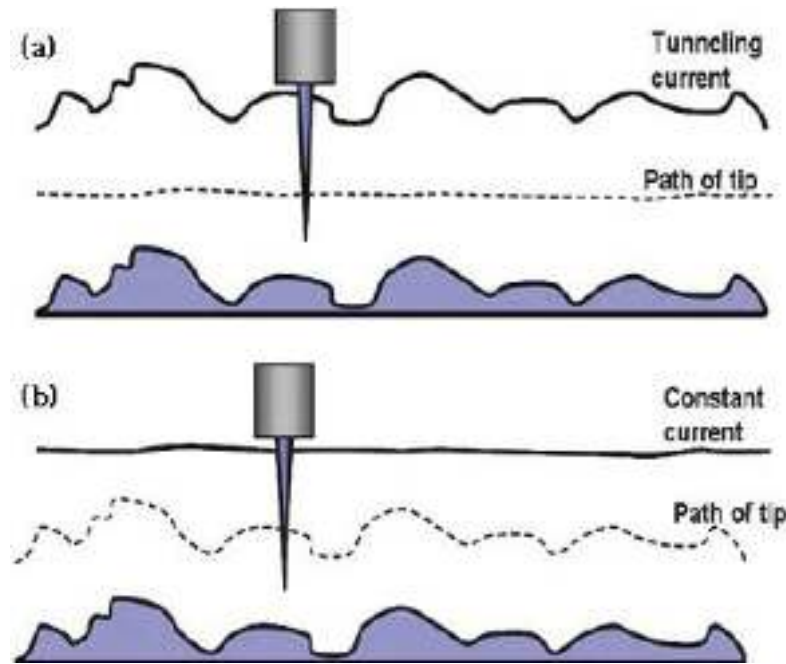
$$E_K = E_x - E_{L1} - E_{L2}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Skannovací tunelovací mikroskop

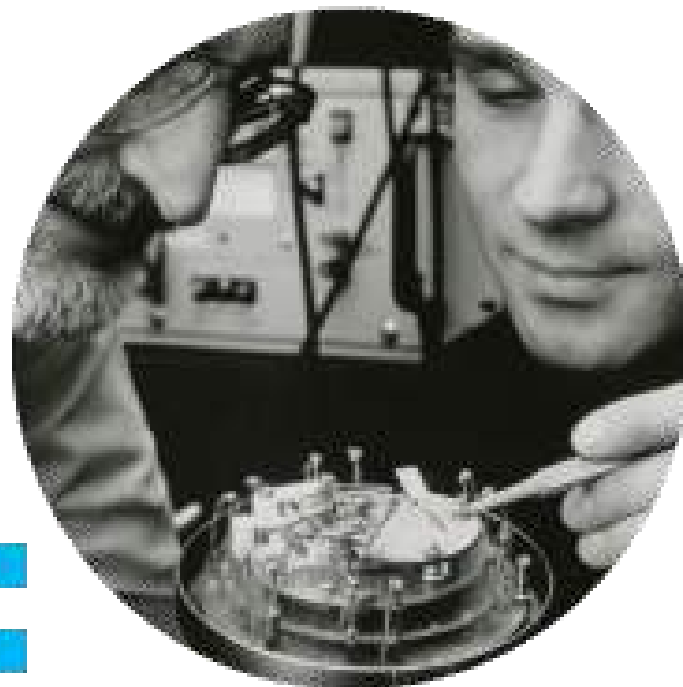
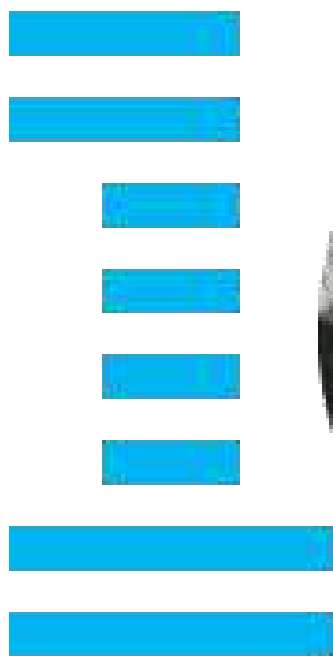


Heinrich Rohrer (1933-2013) Gerd Binnig (*1947)



$$I(z) \sim e^{-\kappa z}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Mikroskop atomových sil



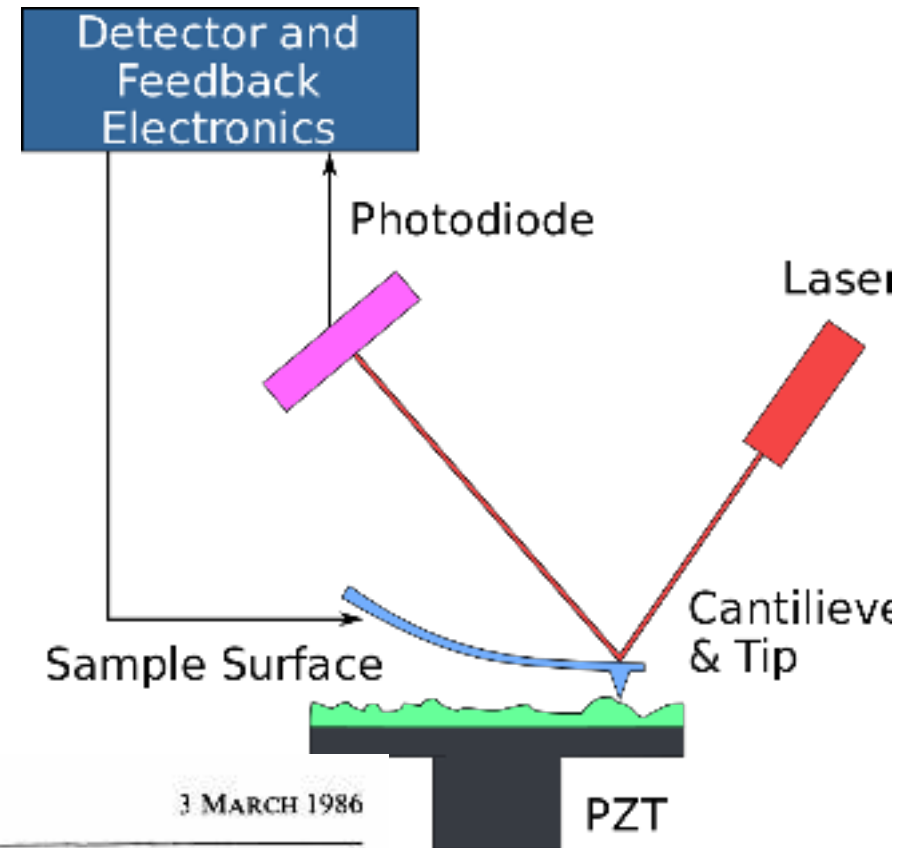
Gerd Binnig
(*1947)



Calvin Quate
(*1923)



Christof Gerber



VOLUME 56, NUMBER 9

PHYSICAL REVIEW LETTERS

3 MARCH 1986

Atomic Force Microscope

G. Binnig^(*) and C. F. Quate^(†)

Edward L. Ginzton Laboratory, Stanford University, Stanford, California 94305

and

Ch. Gerber^(‡)

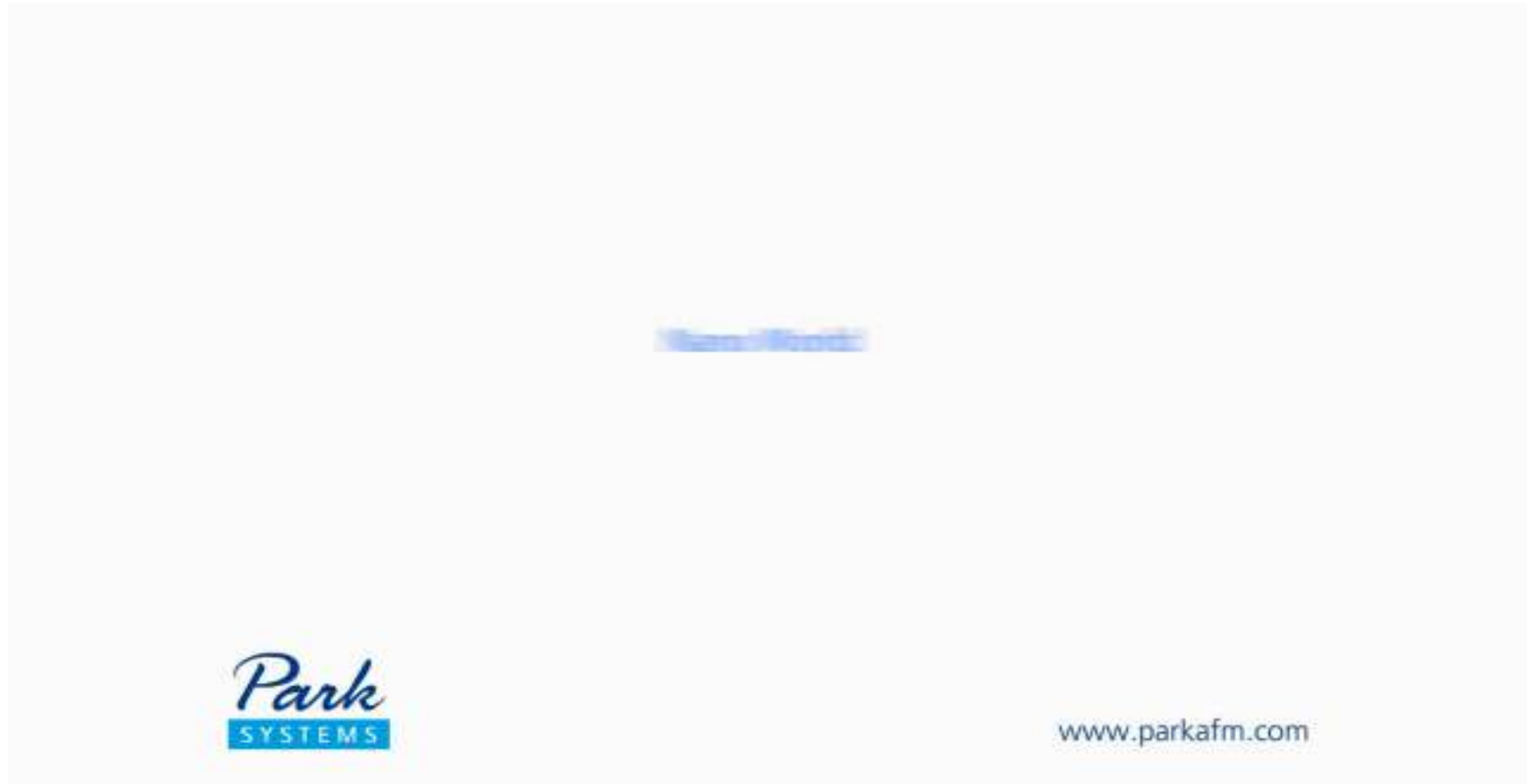
IBM San Jose Research Laboratory, San Jose, California 95193

(Received 5 December 1985)

The scanning tunneling microscope is proposed as a method to measure forces as small as 10^{-18} N. As one application for this concept, we introduce a new type of microscope capable of investigating surfaces of insulators on an atomic scale. The atomic force microscope is a combination of the principles of the scanning tunneling microscope and the stylus profilometer. It incorporates a probe that does not damage the surface. Our preliminary results *in air* demonstrate a lateral resolution of 30 Å and a vertical resolution less than 1 Å.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Mikroskop atomových sil

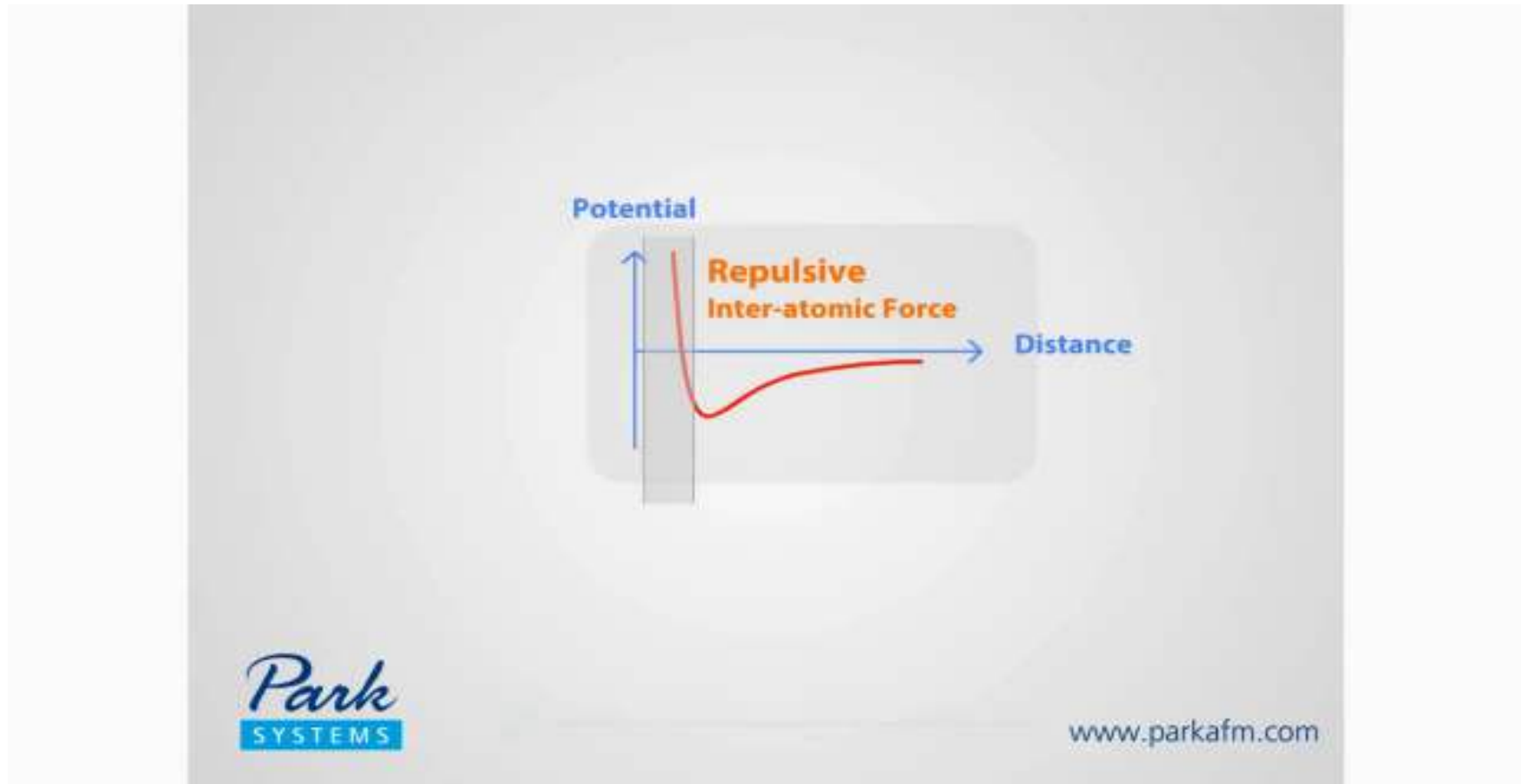


Park
SYSTEMS

www.parkafm.com

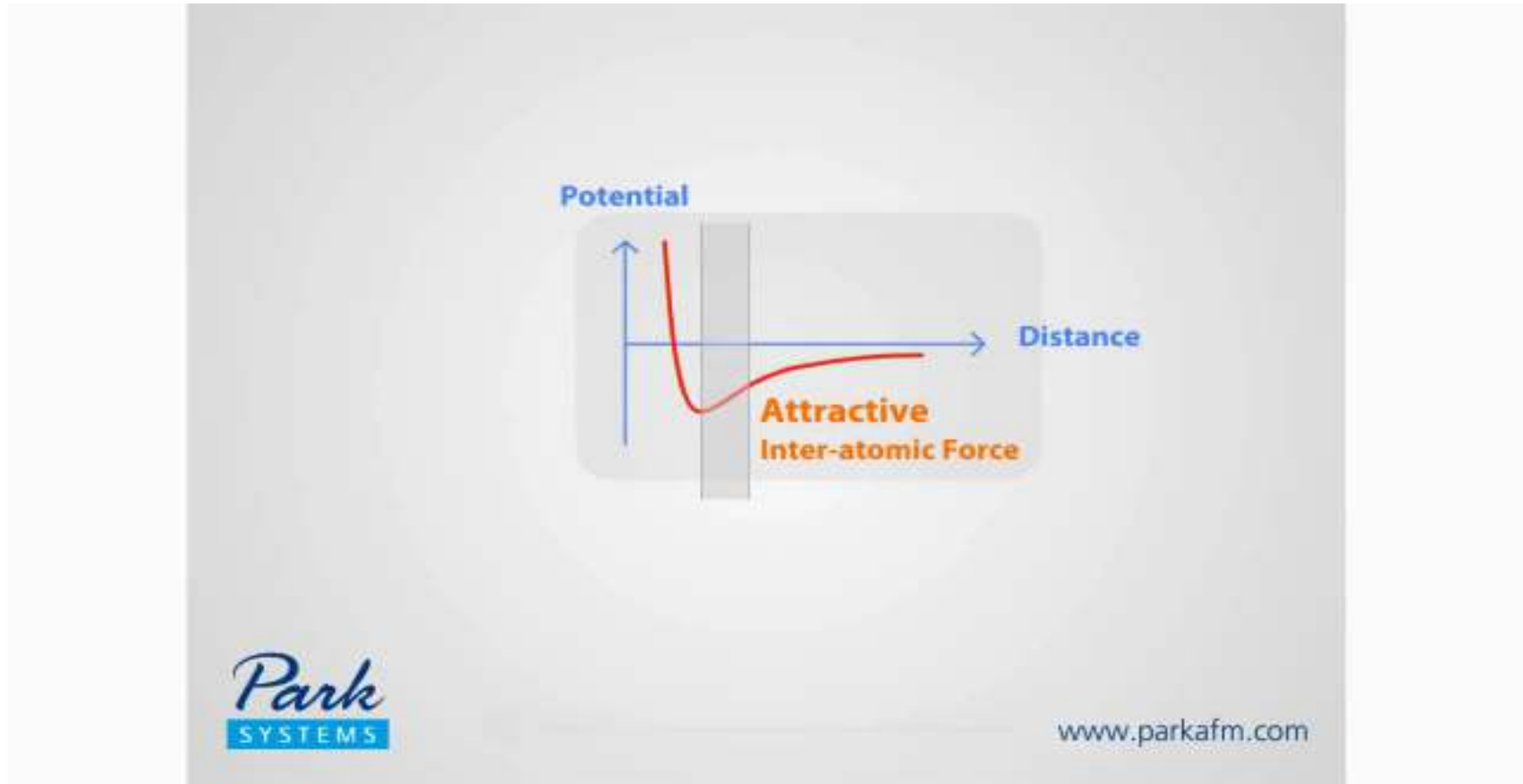
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Mikroskop atomových sil



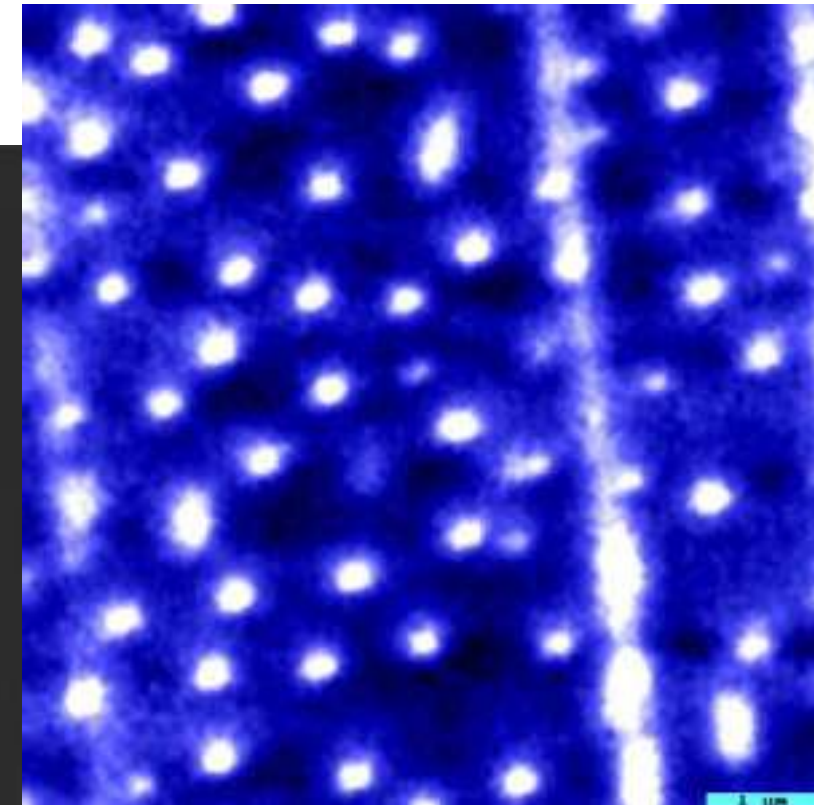
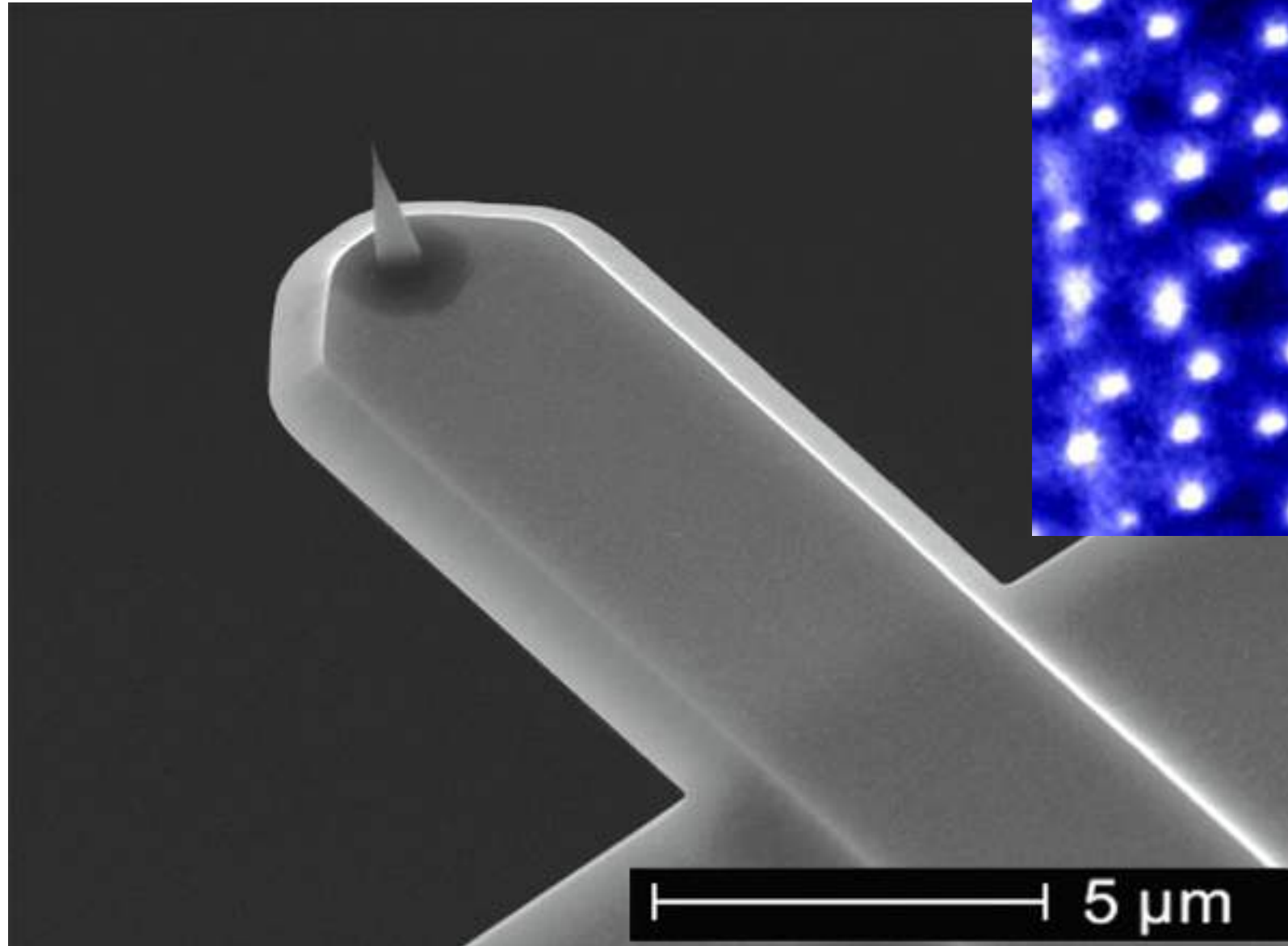
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Mikroskop atomových sil



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Mikroskop atomových sil



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

	TEM	SEM	STM	AFM	MFM
rozlišení	~ 1 nm	~ 10nm - 1 μ m	~ Å +	~ Å	



rychlé, můžeme pozorovat větší objekty, časový vývoj



pomalejší



vzorek v kapalině (AFM) - biologie



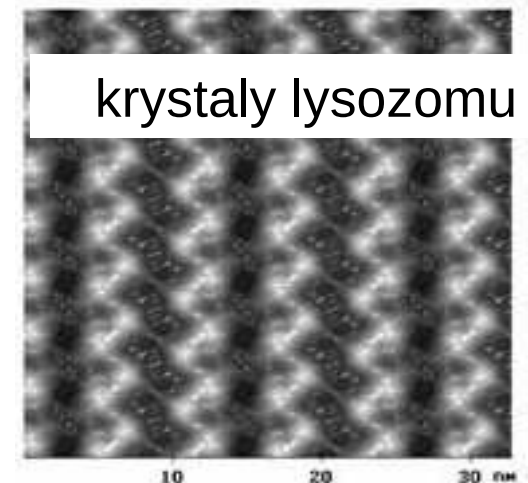
magnetický stav

rozdílné sondy → různé pohledy na tentýž objekt !!

difrakce (LEED, synchrotron,)



rozlišení > 0.1 Å



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách



vibrace rotace

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (dvouatomová molekula)

moment setrvačnosti kolem osy procházející těžištěm

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

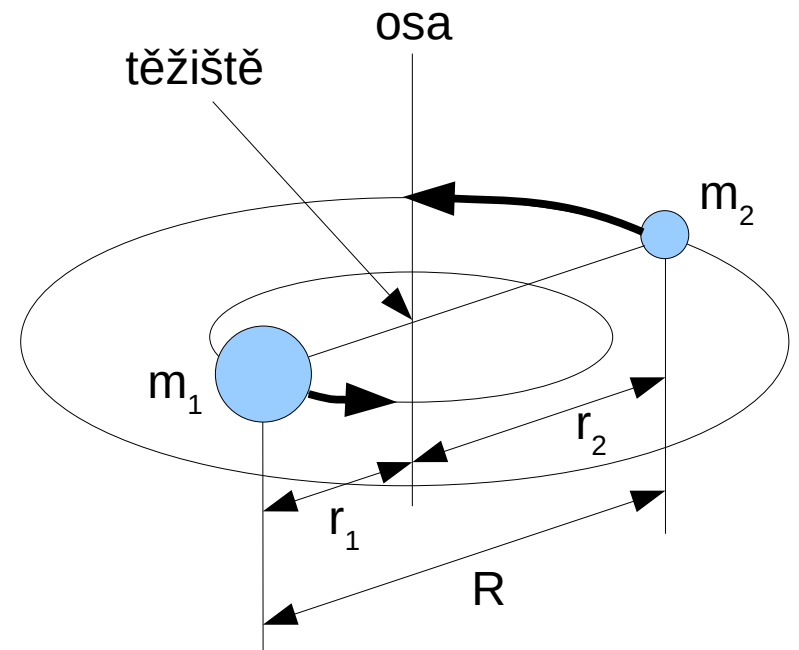
$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right) (r_1 + r_2)^2 = m' R^2$$

moment hybnosti (kvantovaný): $L = I\omega$

$$L = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

energie rotující molekuly $E_J = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$

rotační
energetické
hladiny



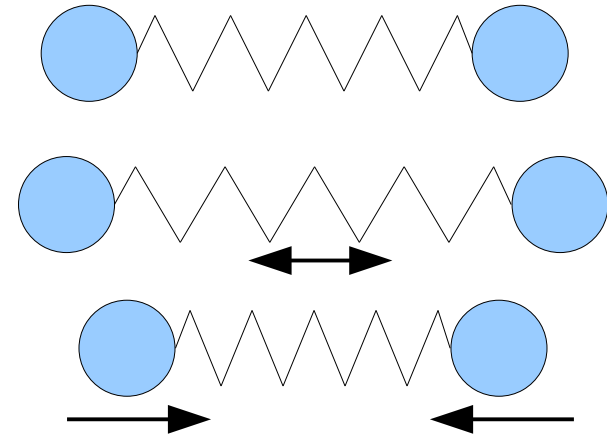
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (dvouatomová molekula)

chemická vazba v molekulách je elastická

délka H — F	0.929Å	J=1
	0.941Å	J=5
	0.969Å	J=10

tuhost vazby k



$$F = k(R - R_0) = m'\omega^2 R$$

(“návrátová síla”) (dostředivá síla)

$$E = \frac{1}{2}I\omega^2 + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$$

elastická energie

$$E_J = \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2I} + \frac{J^2(J + 1)^2\hbar^4}{2I^2 R^2 k}$$

(pro každé J jiné I a R)

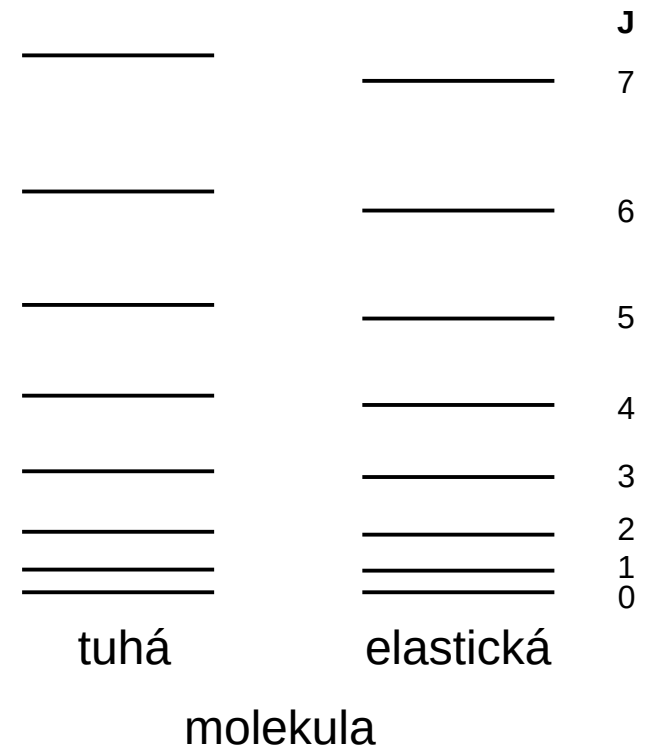
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (dvouatomová molekula)

$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} + \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2I^2R^2k}$$

(pro každé J jiné I a R)

$$E_J \approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2m'R_0^2} + \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2m'^2R_0^6k}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (víceatomová molekula)

$$E = \frac{L_A^2}{2I_A} + \frac{L_B^2}{2I_B} + \frac{L_C^2}{2I_C}$$

$$\vec{L} = \vec{L}_A + \vec{L}_B + \vec{L}_C$$

symetrický vlček ($I_C = I_B$)

$$L_A = K\hbar, \quad K = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm J$$

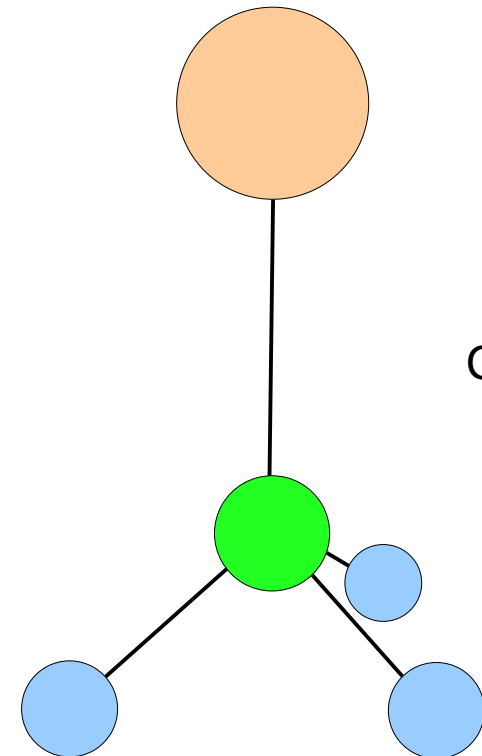
$$L_A^2 + L_B^2 + L_C^2 = J(J+1)\hbar^2$$

$$L_B^2 + L_C^2 = J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2$$

$$E_{J,K} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_B} + K^2 \left(\frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right)$$



OCS



CH₃F

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

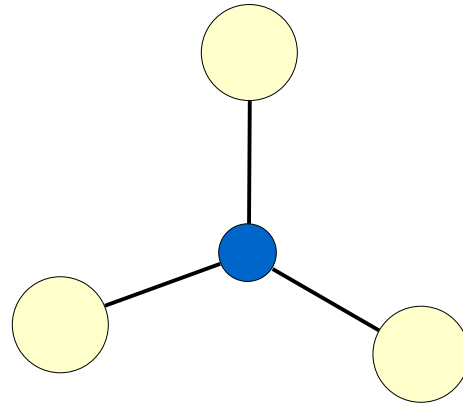
Dynamika jader v molekulách – rotační energetické hladiny (víceatomová molekula)

symetrický vlček ($I_C = I_B$)

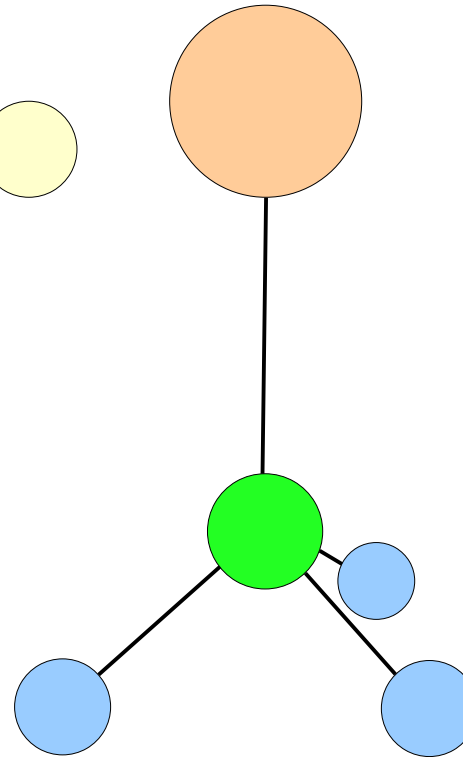
protáhlý vlček $I_A < I_B$

kulový vlček $I_A = I_B$

zploštělý vlček $I_A > I_B$

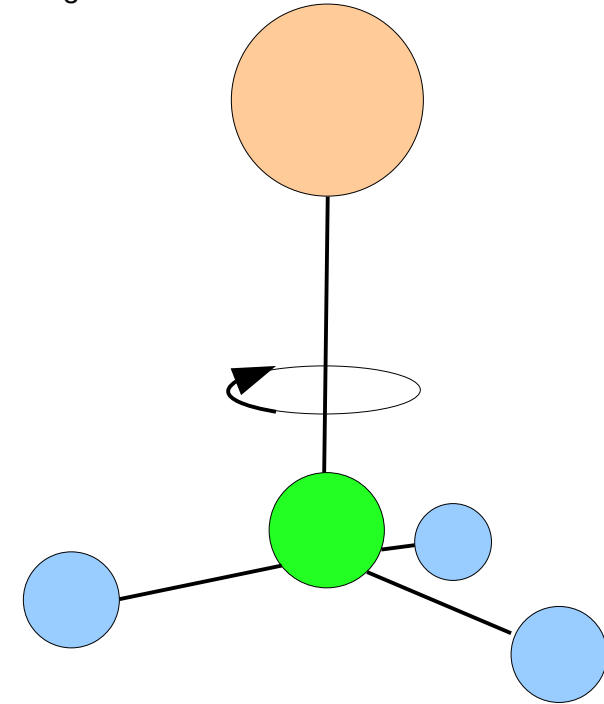


$K=0$



CH_3F

$K > 0$



$$E_{J,K} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_B} + K^2 \left(\frac{\hbar^2}{2I_A} - \frac{\hbar^2}{2I_B} \right)$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační spektra

výběrová pravidla

$$\Delta J = \pm 1 \quad \longrightarrow \quad \text{změna momentu hybnosti}$$

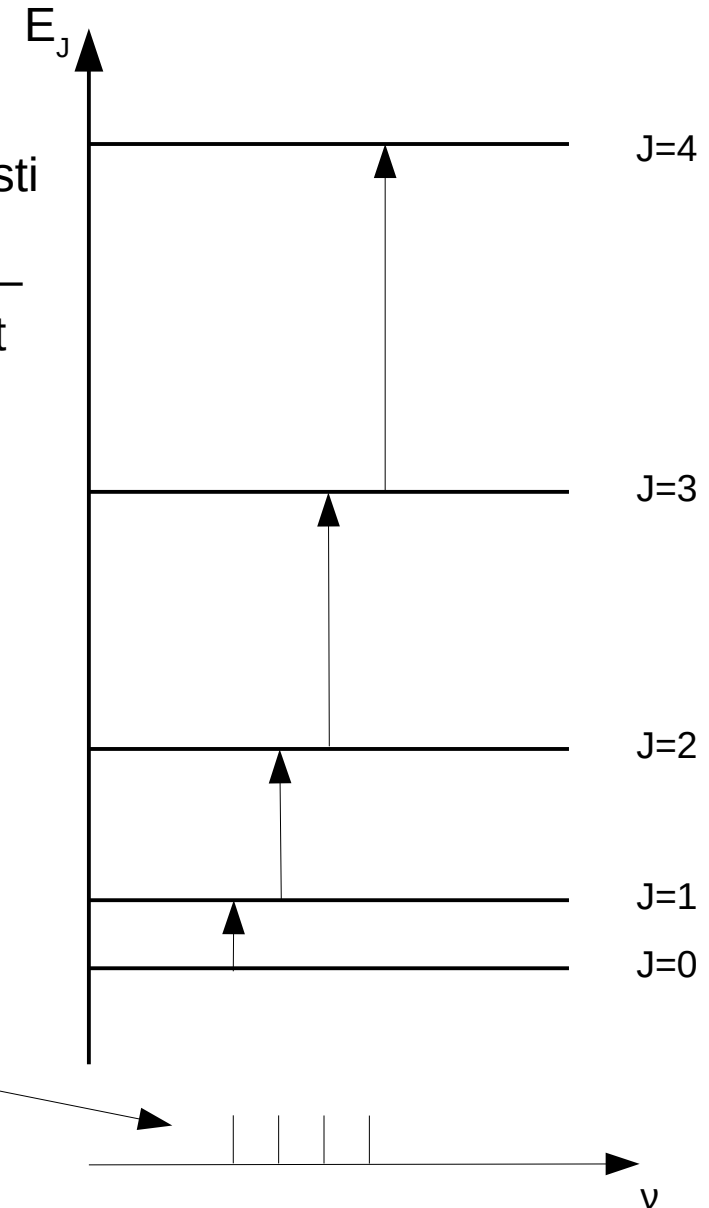
$$\Delta K = 0 \quad \longrightarrow \quad \text{rotace kolem symetrály – žádný dipólový moment}$$

absorpce fotonu

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_{J+1} - E_J}{h}$$

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = \frac{\hbar}{2\pi I_B} (J + 1)$$

ekvidistantní spektrum



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační spektra

Příklad: určení délky vazby v molekule CO z rotační spektrální čáry

$$\nu_{J=0 \rightarrow J=1} = 1.153 \times 10^{11} \text{ Hz} \quad \lambda_{J=0 \rightarrow J=1} = 2.6 \text{ mm}$$

$$\nu_{0 \rightarrow 1} = \frac{\hbar}{2\pi I_{CO}}(J+1) \quad I_{CO} = \frac{\hbar}{2\pi\nu_{0 \rightarrow 1}}(J+1) = 1.46 \times 10^{-46} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$$

$$m'_{CO} = \frac{m_O m_C}{m_O + m_C} = 1.14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

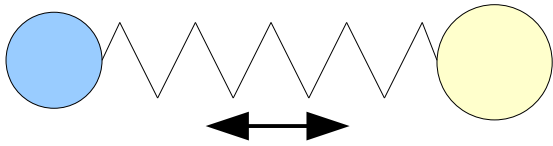
$$r_{CO} = \sqrt{\frac{I_{CO}}{m'_{CO}}} = 1.13 \text{ \AA}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad n < m$$

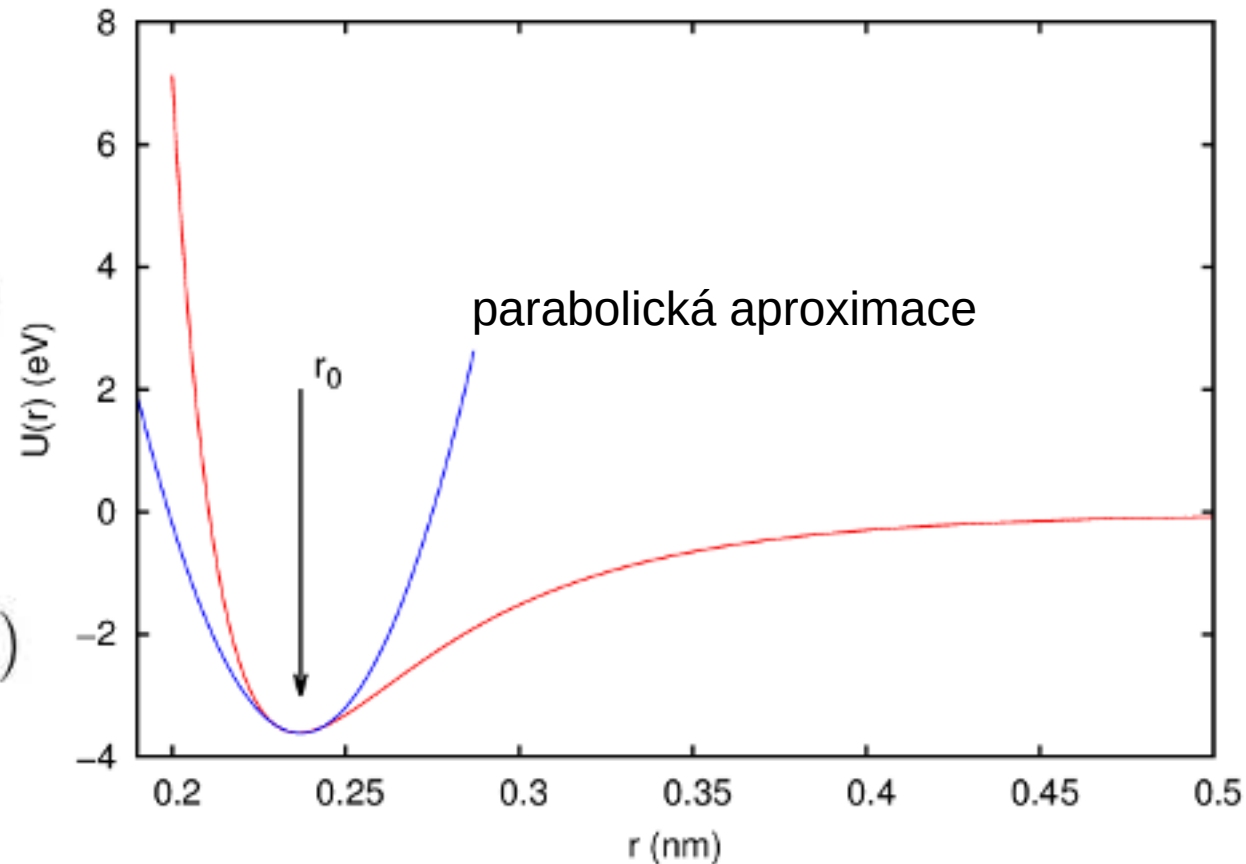
potenciální energie mezi dvěma atomy



$$U_p(r) = U_0 + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$$

$$F = -\frac{\partial U_p(r)}{\partial r} = -k(r - r_0)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m'}}$$

kvantový oscilátor

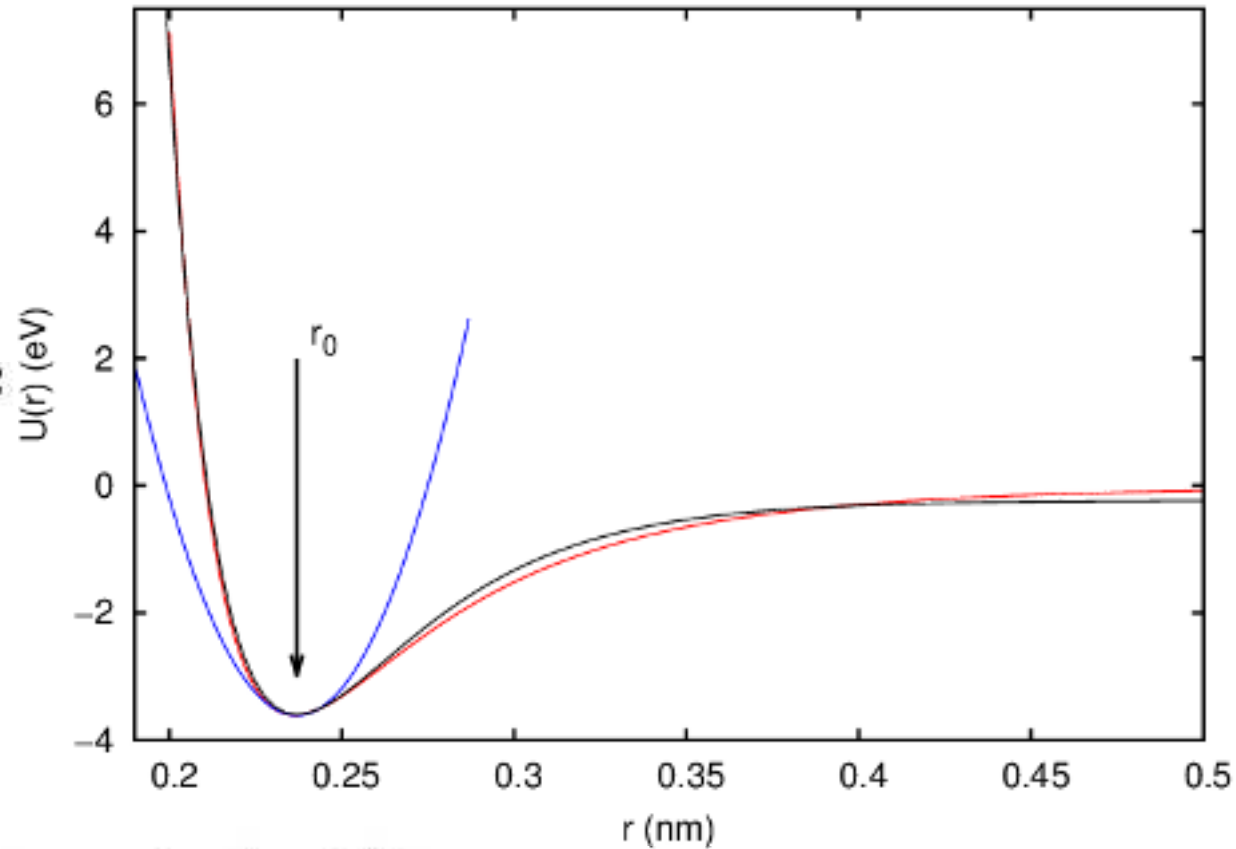
$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}}$$

parabolická aproximace vhodná jen pro $\nu=0$, pak již není přesná

Morseův potenciál

$$U_M(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$

analytické řešení Schr. rovnice

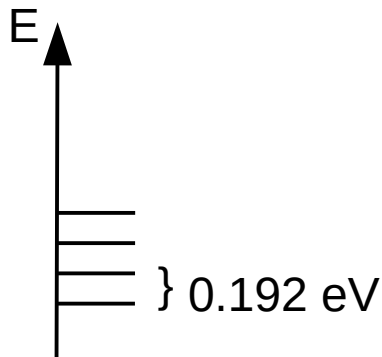


$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2 k}{4Dm'}$$

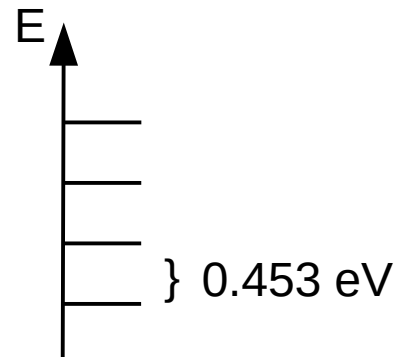
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra víceatomové molekuly

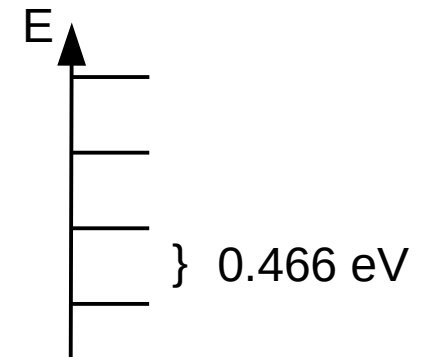
$3N-6$ vnitřních stupňů volnosti (módů vibrací, N počet atomů v molekule)
(3 translační (pohyb těžiště) a 3 rotační (2 pro lineární molekulu))



symetrické ohýbání



symetrické roztahování



asymetrické roztahování

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



25 cm⁻¹



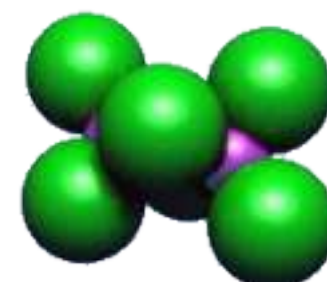
64 cm⁻¹



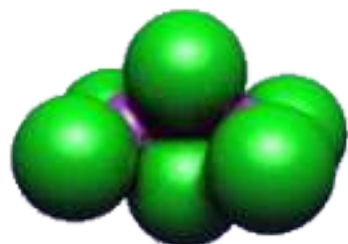
116 cm⁻¹



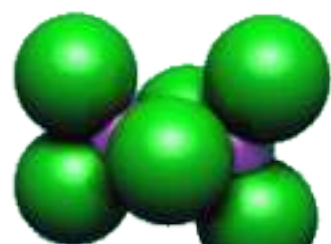
118 cm⁻¹



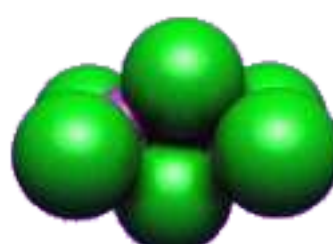
131 cm⁻¹



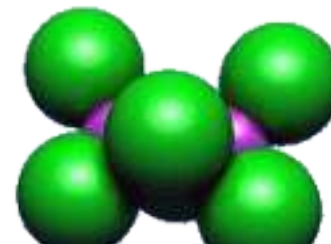
149 cm⁻¹



161 cm⁻¹



186 cm⁻¹



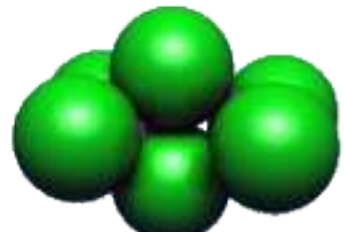
203 cm⁻¹



274 cm⁻¹



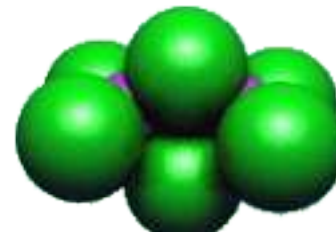
289 cm⁻¹



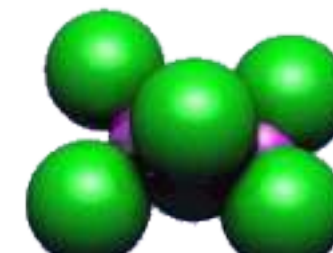
372 cm⁻¹



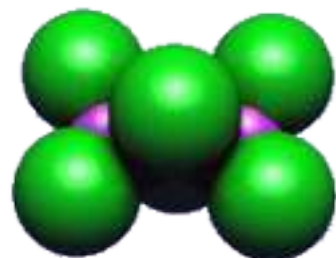
426 cm⁻¹



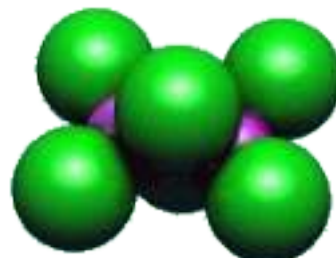
509 cm⁻¹



586 cm⁻¹



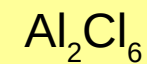
641 cm⁻¹



747 cm⁻¹



759 cm⁻¹

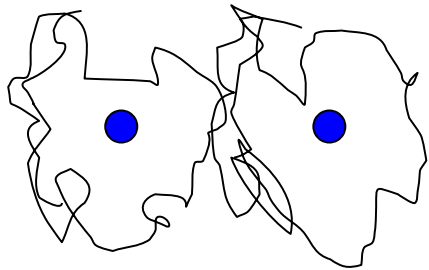


18 vibračních módů

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – vibrační spektra – kvantový popis

$$H = \underbrace{\sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}}_{\text{jádra atomů}} + \underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_{\text{elektrony}} + \underbrace{\sum_i \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha} e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}}_{\text{elektronová - atomová interakce}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{-Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}}_{\text{atom - atomová interakce}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{elektronová - elektronová interakce}}$$



elektrony – lehké a rychlé
jádra – těžká a pomalá

adiabatická aproximace

jádra konají pomalé pohyby okolo rovnovážných poloh a elektrony je adiabaticky sledují

$$H = \sum_i^n \frac{1}{2M_i} P_i^2 + U(R_1, \dots, R_i, \dots, R_n)$$

efektivní interakční potenciál mezi jádry vytvářený elektrony



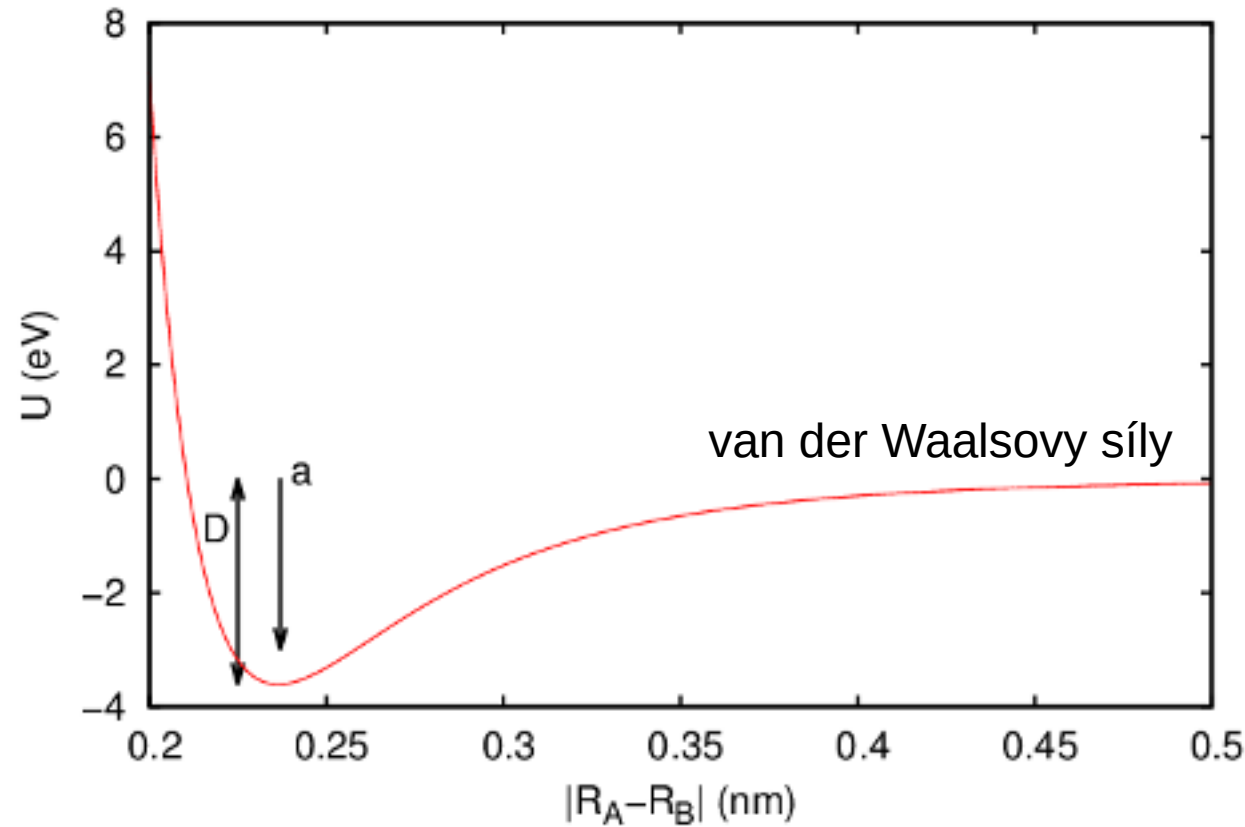
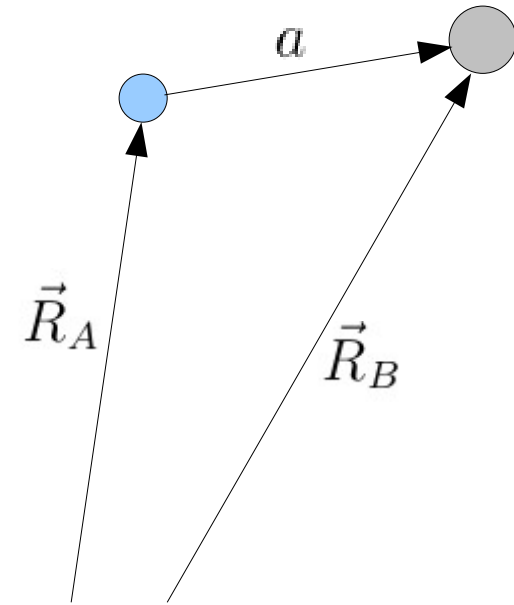
- ab-initio
- semiempiricky

(rovnázné polohy $R_i(0)$, vnitřní pohyby jsou malé výchylky → Taylorova řada)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

$$H = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + U(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|)$$



$$a \approx 0.1 \text{ nm}$$

$$D \approx \text{eV}$$

disociační energie

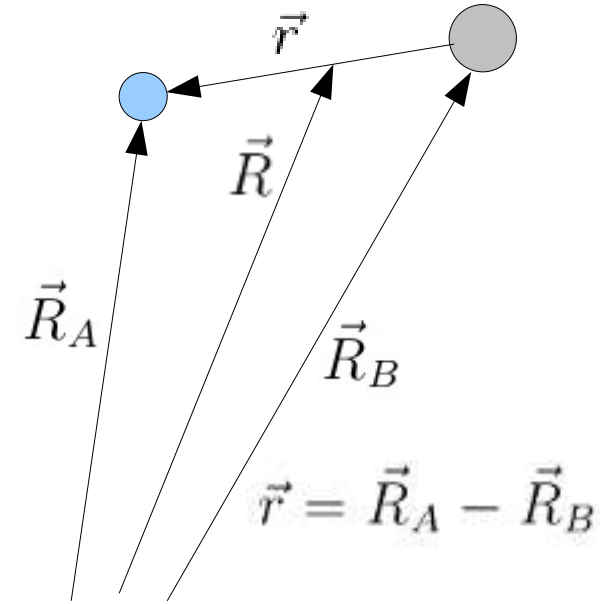
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

oddělíme pohyb těžiště
$$\vec{R} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B}$$

$$H = \frac{1}{2} M_A \dot{R}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{R}_B^2 + U(|\vec{R}_A - \vec{R}_B|)$$

$$H = \frac{1}{2} (M_A + M_B) \dot{R}^2 + \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + U(|\vec{r}|)$$



$$\vec{R}_A = \vec{R} + \frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{r}$$

$$\vec{R}_B = \vec{R} - \frac{M_A}{M_A + M_B} \vec{r}$$

$$m = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

$$\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = e^{i\vec{K}\vec{R}} \Psi(\vec{r})$$

$$H\Psi = E\Psi$$

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2(M_A + M_B)} + \varepsilon \longrightarrow \dots \text{řešením} \quad \left(\frac{p^2}{2m} + U(r) \right) \Psi = \varepsilon \Psi$$

oddělení radiálního (vibrace) pohybu a zbytku

$$\vec{p} = \vec{p}_r + \vec{p}_\perp \quad p_r = \vec{p} \frac{\vec{r}}{r}$$

$$p^2 = p_r^2 + (p^2 - p_r^2)$$

$$p^2 - p_r^2 = p^2 - \frac{1}{r^2} (\vec{p}\vec{r})^2 = \frac{1}{r^2} \underbrace{(\vec{r} \times \vec{p})^2}_{\vec{L}}$$

$$(\vec{a} \times \vec{b})^2 = a^2 b^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2$$

(moment hybnosti)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

$$p^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} (\vec{r} \times \vec{p})^2 = p_r^2 + \frac{1}{r^2} L^2$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r)$$

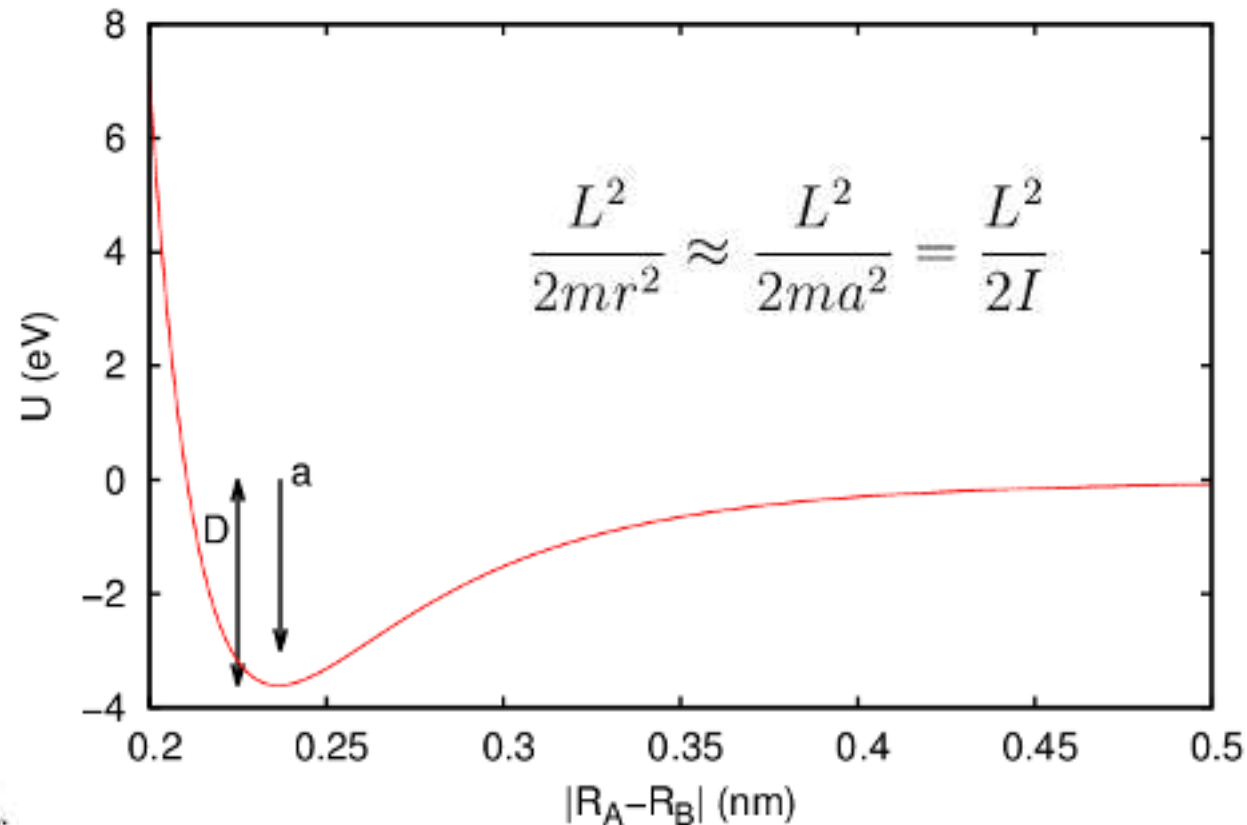
$$\left(\frac{p_r^2}{2m} + U(r) + \frac{L^2}{2I} \right) \Psi = \varepsilon \Psi$$

$$\Psi = \mathcal{R}(r) Y(\vartheta, \phi)$$

$$\left(\frac{p_r^2}{2m} + U(r) \right) \mathcal{R}(r) = \varepsilon_V \mathcal{R}(r)$$

$$\frac{L^2}{2I} Y(\vartheta, \phi) = \varepsilon_r Y(\vartheta, \phi)$$

$$E = E_T + \varepsilon_V + \varepsilon_r \quad \varepsilon = \varepsilon_V + \varepsilon_r$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

radiální část (vibrace)

$$\left(\frac{p_r^2}{2m} + U(r) \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_V \mathfrak{R}(r)$$

$$U(r) = U(a) + \frac{1}{2}k(r - a)^2 + \dots$$

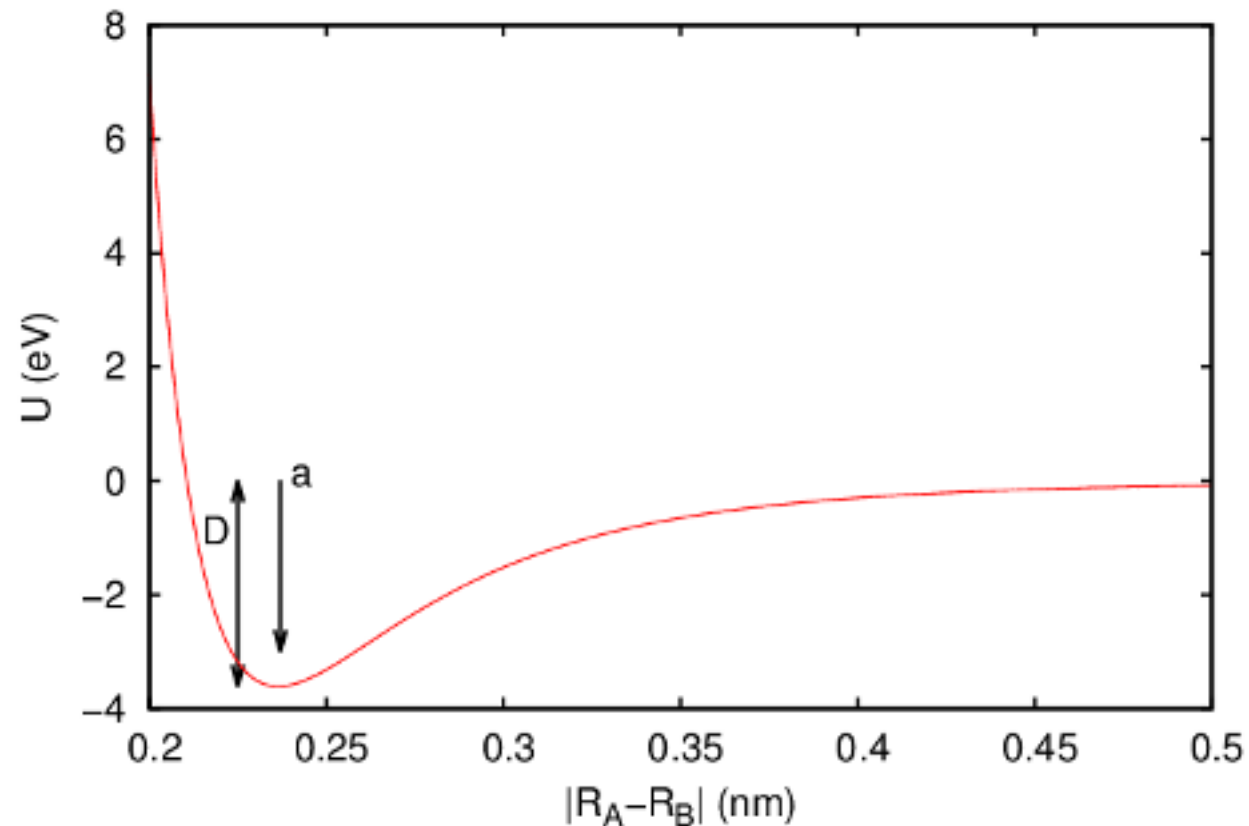
harmonická aproximace

$$\left(\frac{p_r^2}{2m} - D + \frac{1}{2}k(r - a)^2 \right) \mathfrak{R}(r) = \varepsilon_V \mathfrak{R}(r)$$

Schrödingerova rovnice pro LHO

$$\varepsilon = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

rotační část (pohyb)

$$\frac{L^2}{2I} Y(\vartheta, \phi) = \varepsilon_r Y(\vartheta, \phi)$$

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

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

$$m = \underbrace{-l, -(l+1), \dots, 0, 1, \dots, l}_{2(l+1)}$$

(2J+1) násobná degenerace (2J+1) různých Y_{lm}

celkově:

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - D + \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$I = ma^2$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – kvantový popis

	H ₂	HCl	Cl ₂
a (nm)	0.075	0.128	0.198
M _A (u)	1.008	1.008	35.46
M _B (u)	1.008	35.46	35.46
D (eV)	4.4	4.3	2.5
$\hbar\omega_0$ (eV)	0.53	0.39	0.069
$\frac{\hbar^2}{2I}$ (eV)	9.3×10^{-4}	1.5×10^{-4}	4×10^{-6}

$$D \approx \frac{1}{2}ka^2 = \frac{1}{2}m\omega_0^2a^2$$

$$\hbar^2\omega_0^2 = D \frac{\hbar^2}{ma^2} = D \frac{\hbar^2}{I}$$

vibrace

rotace

$$\hbar\omega_0 = \sqrt{D \frac{\hbar^2}{I}}$$

10^{-2} eV

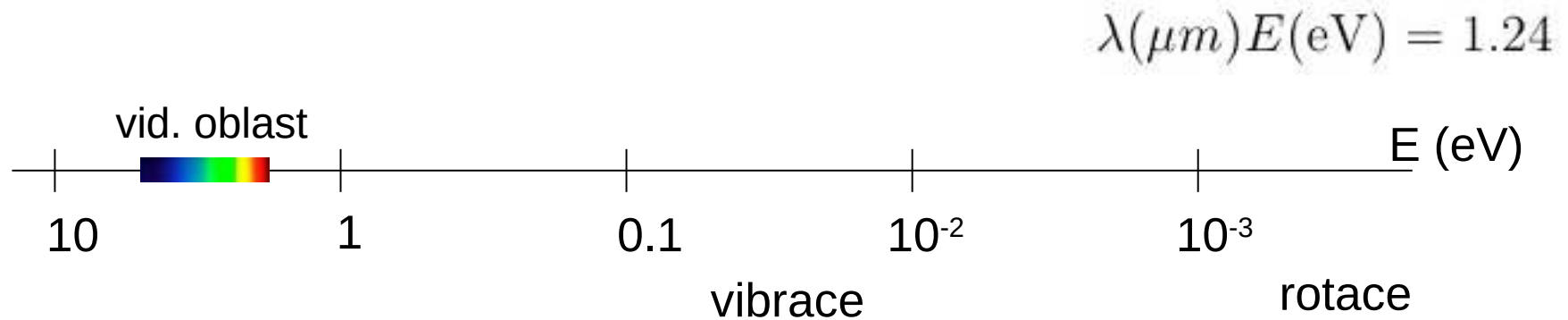
eV

10^{-4} eV

$$D \gg \hbar\omega_0 \gg \frac{\hbar^2}{I}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

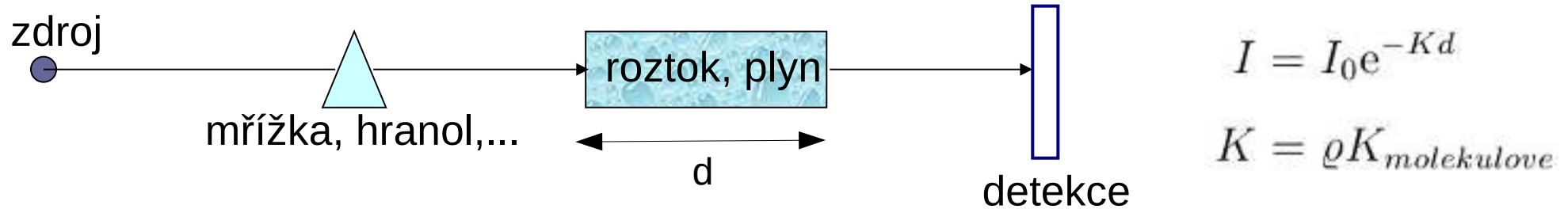
Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



infračervená spektroskopie (IČ, IR)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



PL, roztoky: rotační pohyb zmrazen, jen vibrační spektra

plyny: rotační, rotačně-vibrační spektra

roztoky: absorpce na vibracích, střední IR

absorpce světla jen pro oscilátor spojený s el. momentem

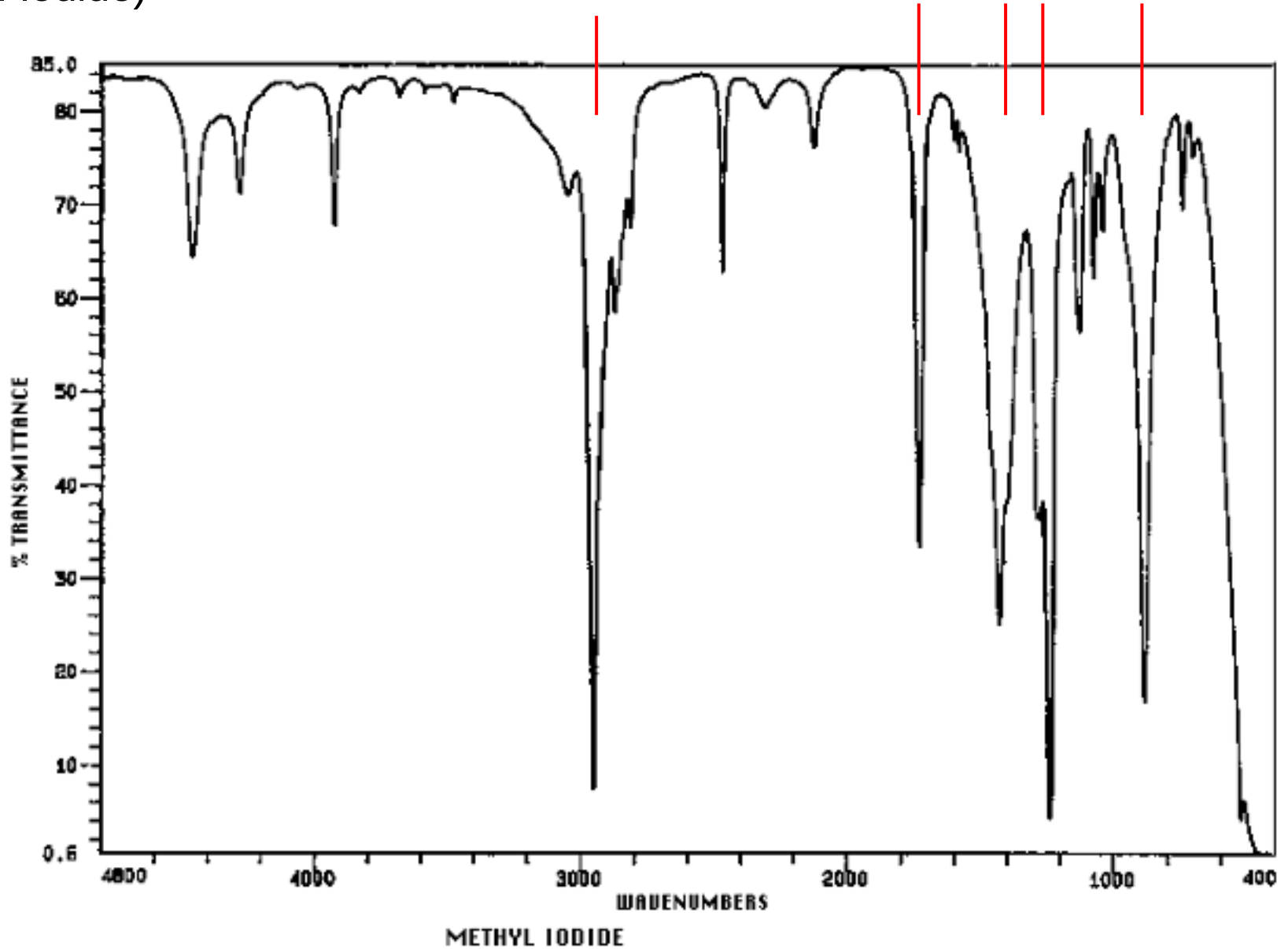
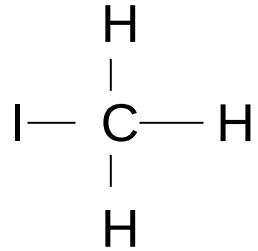
... H₂ nemá, HCl ano

použití - analytické účely (fingerprint)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

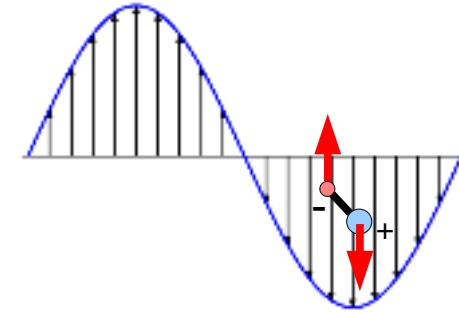
Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

CH₃I (methyl iodide)



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



$$a \sim \text{nm} \ll \lambda (\text{IR}) \sim 5 - 100 \mu\text{m}$$



dipólová aproximace

pohybová rovnice

$$m\ddot{x} = qE(t) - kx - \gamma\dot{x}$$

tlumení

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$$

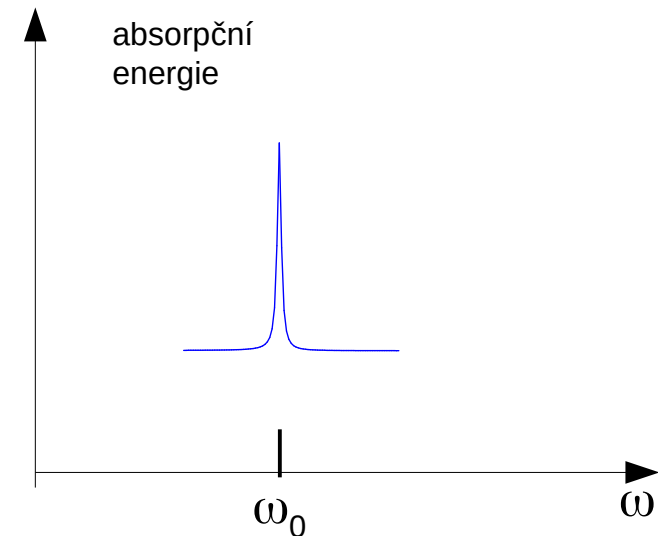
$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t}$$

$$m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)x_0 = qE_0$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$x_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_0$$

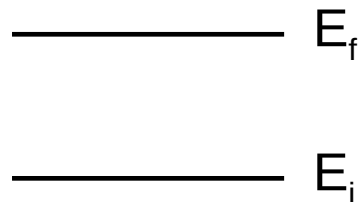
absorbovaná energie:
$$\Delta U = \frac{\gamma q^2}{m} \frac{\omega^2 E_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

kvantový popis absorpce (rezonanční charakter)



Bohrova podmínka: $\hbar\omega = E_f - E_i$

pravděpodobnost přechodu (zlaté Fermiho pravidlo)

$$w_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$M_{if} = 0$ zakázaný přechod

$M_{if} \neq 0$ dovolený přechod

výběrová pravidla

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

LHO: $|M_{nm}| \neq 0$ pro $m = n \pm 1$

$$\Delta n = \pm 1 \quad \Delta \varepsilon_V = \pm \hbar \omega$$

$$\varepsilon_V = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

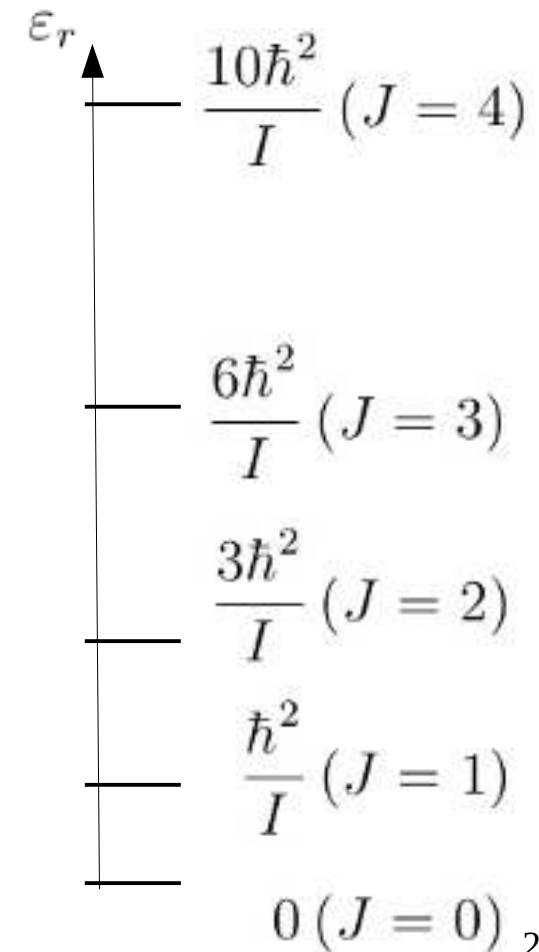
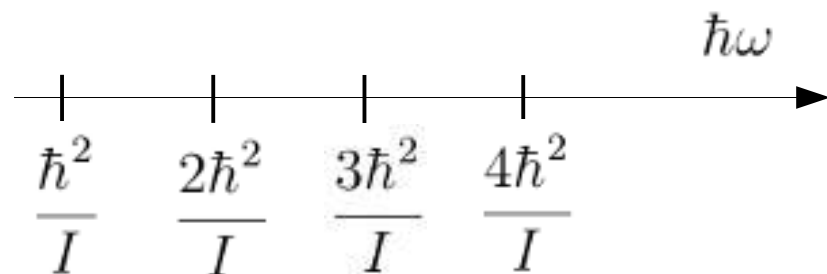
tuhý rotátor:

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

$$J' = J \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1$$

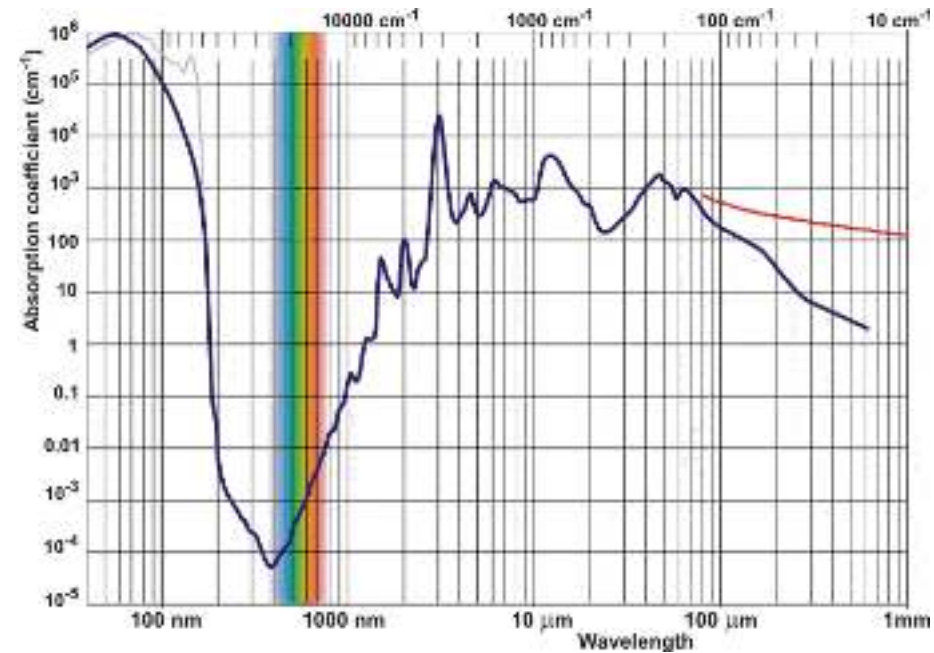
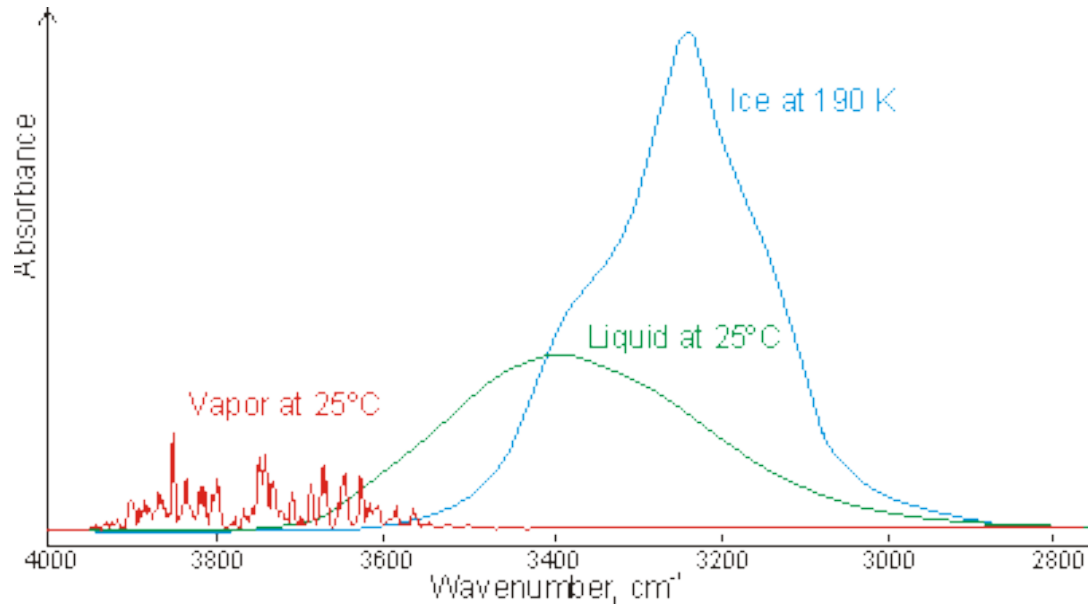
$$\hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2I} \{ J(J+1) - (J-1)J \} = \frac{\hbar^2}{I} J$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

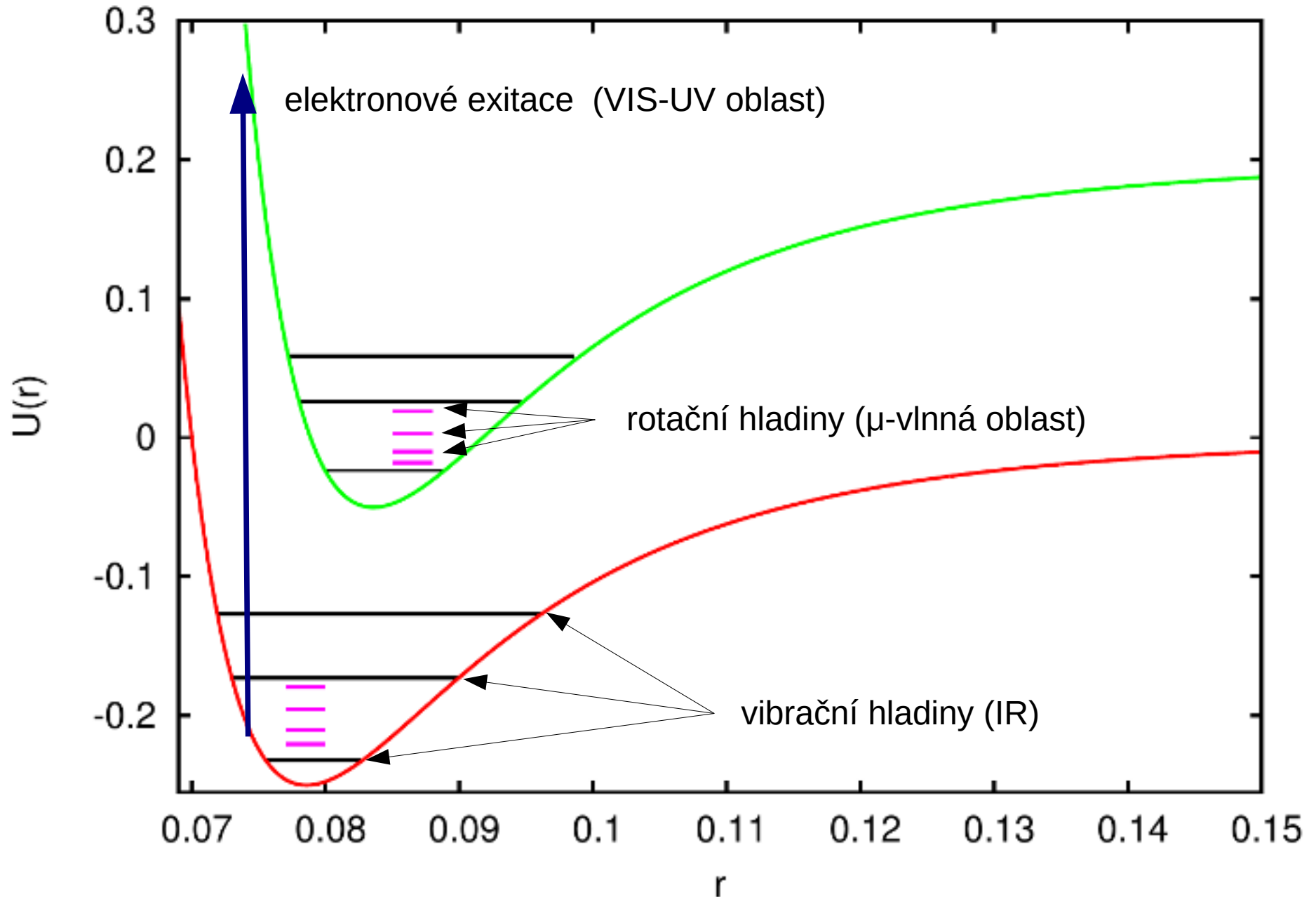
Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment

absorpční spektrum vody



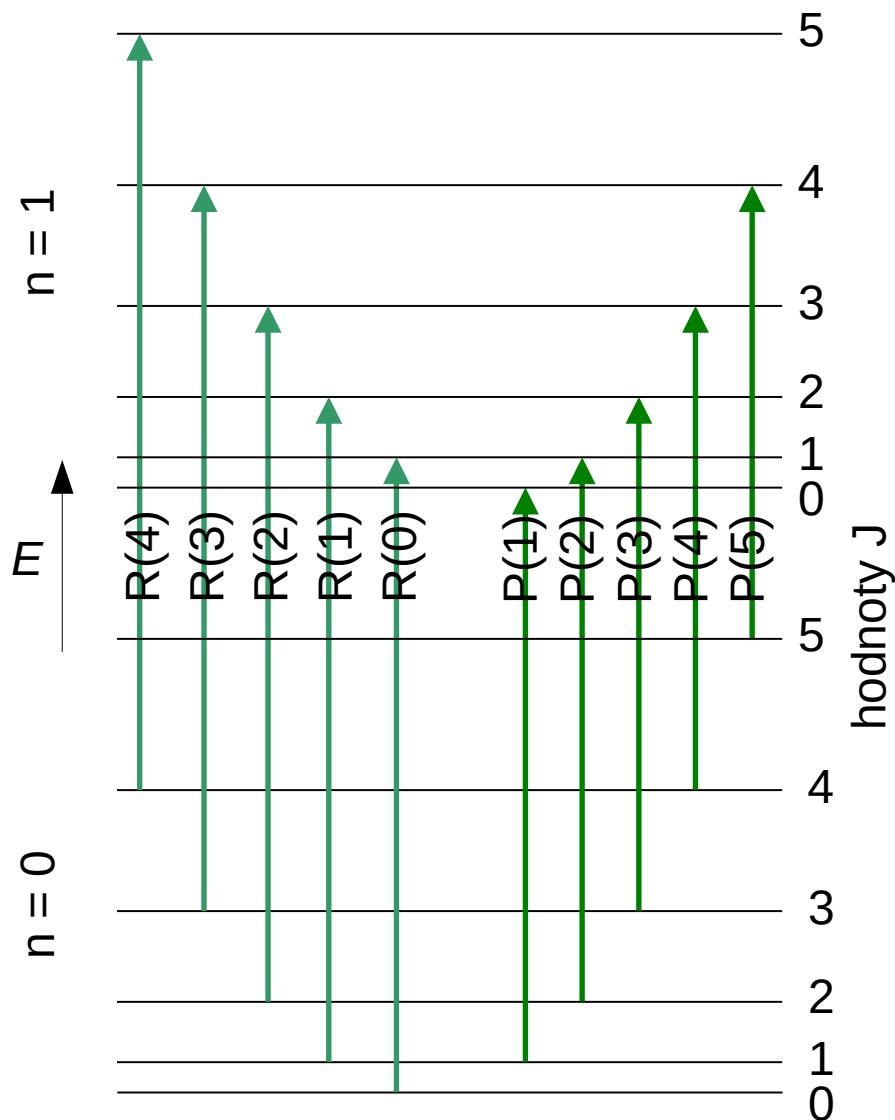
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = 1 \\ \Delta J = +1 \end{array} \right\} \text{R-větev}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} ((J+1)(J+2) - J(J+1)) \\ &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{I} (J+1) \end{aligned}$$

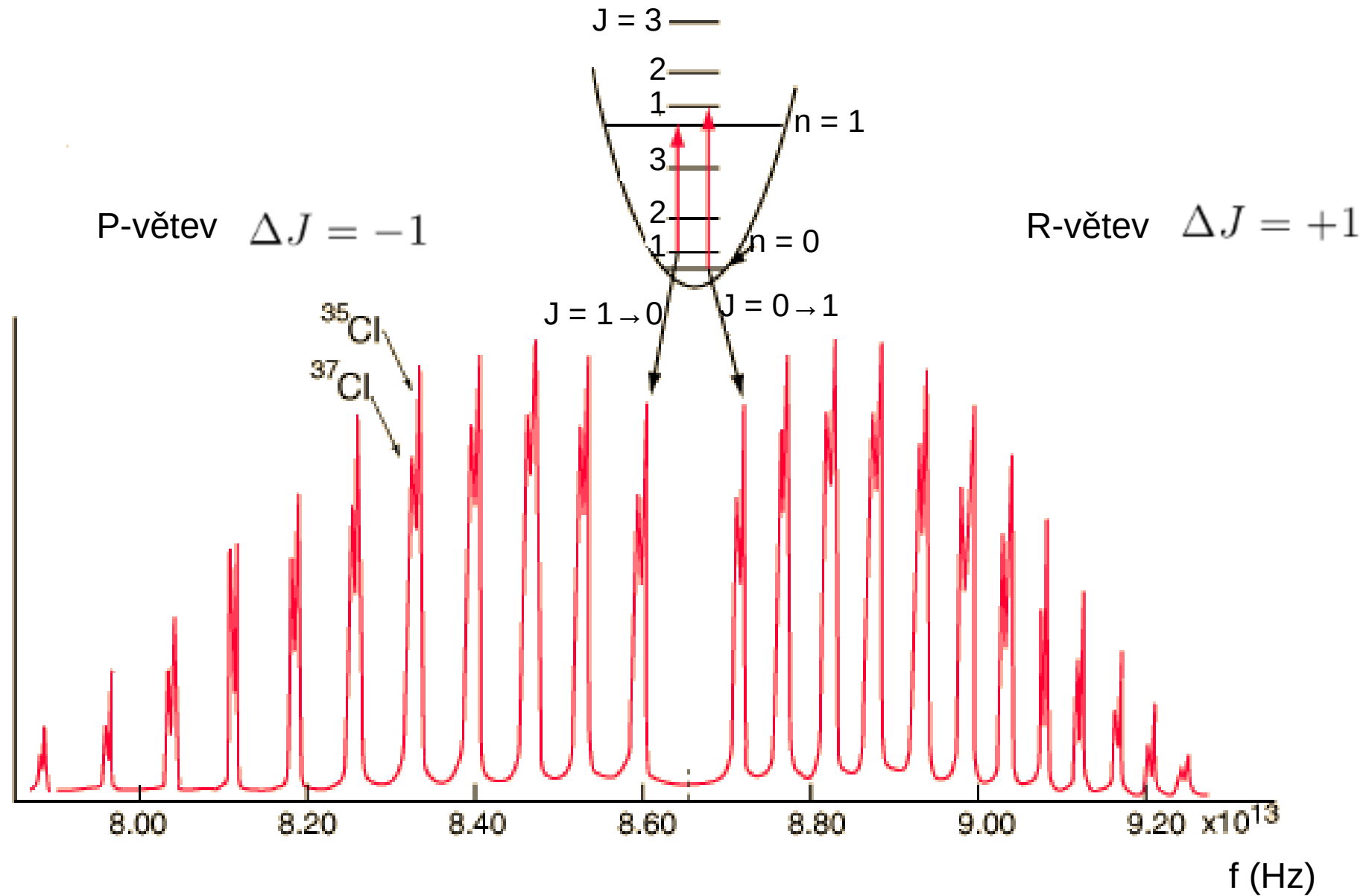
$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = 1 \\ \Delta J = -1 \end{array} \right\} \text{P-větev}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I} ((J-1)J - J(J+1)) \\ &= \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{I} J \end{aligned}$$

$\Delta J = 0$ zakázané přechody pro 2-atomovou molekulu

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

IČ spektrum plynného HCl pro základní vibrační přechod $\Delta n = +1$

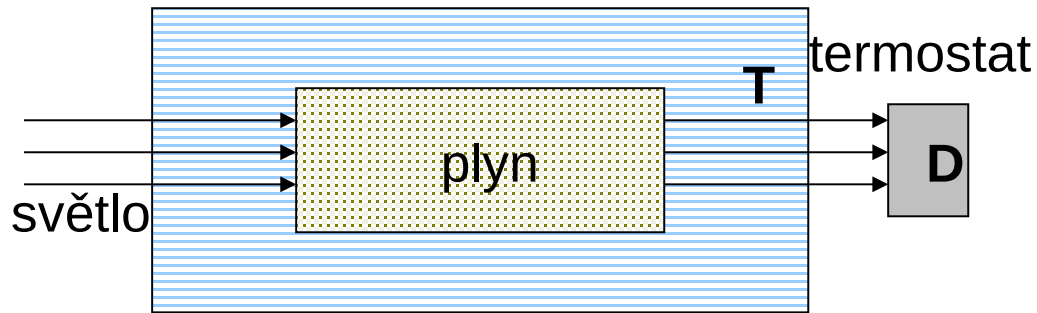


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – soubory molekul (plyn)

1 molekula – optické přechody (ostré hodnoty energie)

soubor molekul: (ideální) plyn → pozorujeme sumární jev (středovaný)



$$U = \sum_n U_n$$

Maxwell-Boltzmannova statistika:

$$\frac{dN(E)}{N} \approx e^{-\frac{E}{k_B T}} \sqrt{E} dE$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – soubory molekul (plyn)

pravděpodobnost, že systém je ve stavu i s energií E_i (v tepelné rovnováze)

$$W_i \approx e^{-\beta E_i} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = E_T + E_r + E_V$$

$$e^{-\beta E} = e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V}$$

vibrace: $\varepsilon_V = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$ $\frac{W(E')}{W(E'')} = e^{-\beta\hbar\omega_0(n' - n'')}$

$$\Delta E \sim 0.1 \text{ eV} \quad 1 \text{ eV} \approx 11\,000 \text{ K} \quad T \sim 300 \text{ K}$$

$$\frac{W(E_1)}{W(E_0)} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\Delta T}{T}} = e^{-\frac{0.1 \cdot 11000}{300}} = 0.02$$

 pozorujeme téměř výhradně přechody $\Delta n = +1$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – soubory molekul (plyn)

rotace:

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

$$W_{J,M_J} \approx e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)}$$

(2J+1) násobná degenerace

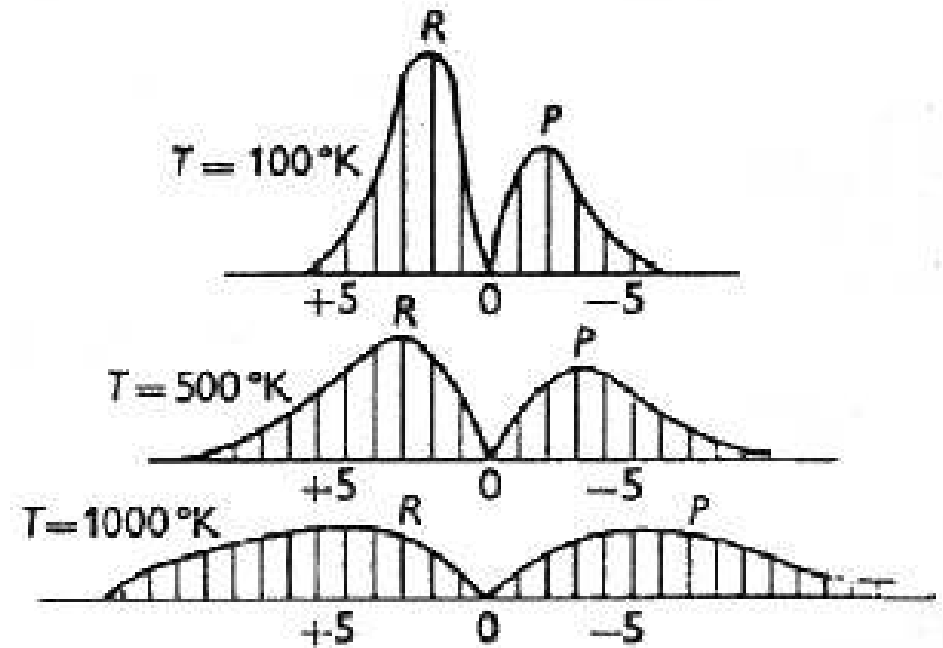
$$W_J = \sum_{M_J} W_{J,M_J} \approx (2J+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)}$$

obecně: $W(E_i) \approx N_i e^{-\beta E_i}$

degenerace

v experimentu pozorujeme:

$$\sum_i \sum_f w_{if} (W(E_i) - W(E_f))$$



Obr. 198. Větve *P* a *R* ve spektru chlorovodíku při různých teplotách.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = E_T + E_r + E_V$$

$$W = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V} \quad Z = ?$$

$$\sum W = 1 \longrightarrow \frac{1}{Z} \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V} = 1 \longrightarrow Z = \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V}$$

$$Z = \sum_{(T)} e^{-\beta E_T} \sum_{(r)} e^{-\beta E_r} \sum_{(V)} e^{-\beta E_V} \longrightarrow Z = Z_T \cdot Z_r \cdot Z_V$$

jen vibrace: $Z_V = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_0})^n$

$$Z_V = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

$$\langle E_V \rangle = \sum_n E_n W_n = \frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_V$$

$$\langle E_V \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}} \right) = \frac{\hbar \omega_0}{2} + \frac{\hbar \omega_0 e^{-\beta \hbar \omega_0}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}}$$

$$\langle E_V \rangle = \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right)$$

energie jedné vibrace

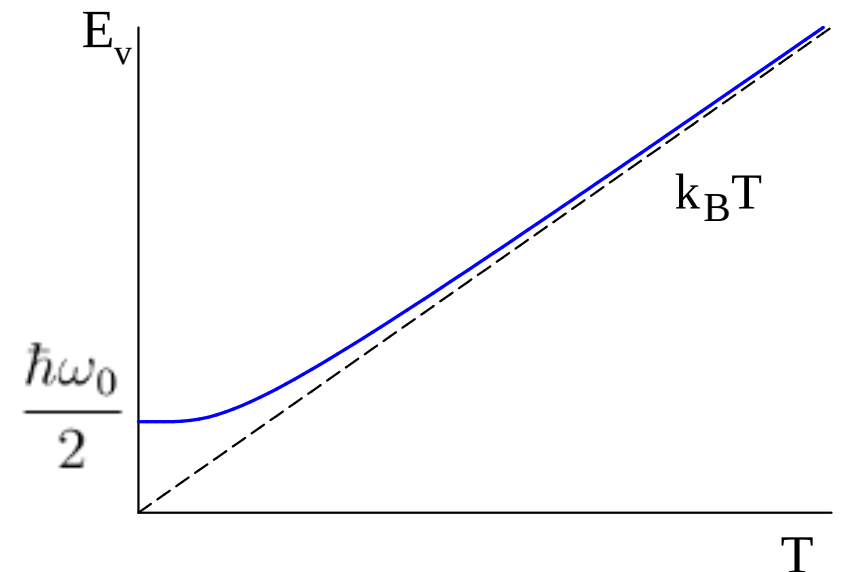
nulové kmity

BE faktor

... Bose-Einsteinovo rozdělení

$$T \rightarrow \infty \quad \beta \rightarrow 0$$

$$\langle E_V \rangle \rightarrow \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{k_B T}{\hbar \omega_0} \right) \sim k_B T$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

soubor N molekul:

$$\text{vnitřní energie: } U_V = \sum_{i=0}^N \langle E_V \rangle_i = N \langle E_V \rangle$$

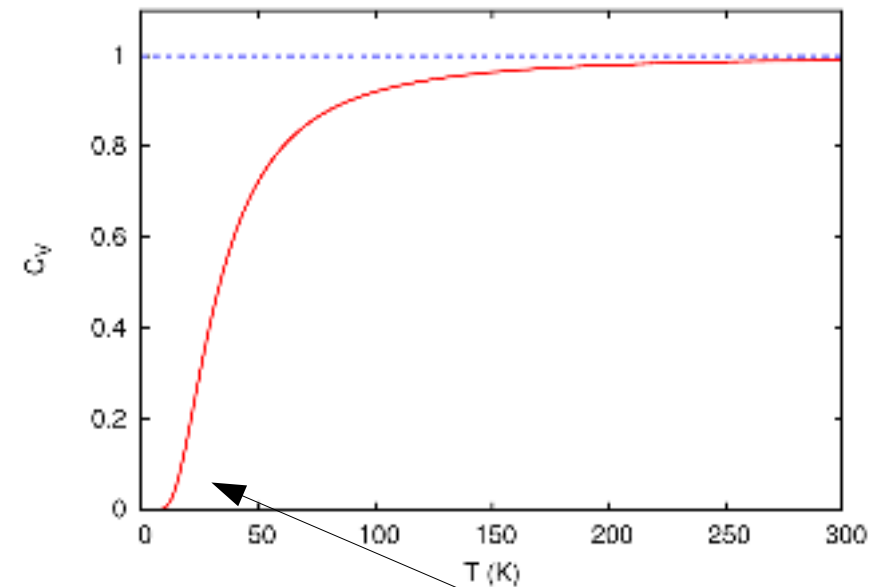
$$\text{na 1 mol: } U_V = N_A \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right)$$

vibrační příspěvek k měrnému teplu:

$$C_V = \frac{\partial U_V}{\partial T} = \frac{\partial U_V}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$C_V = N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

$$T \rightarrow \infty \quad \beta \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow N_A k_B = R$$



$$\hbar \omega_0 \sim k_B T$$

(nárůst lineární v T)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

měrná tepla ideálního plynu:

celková energie (nejen vibrace):

$$\langle U \rangle = \frac{1}{Z} \sum (E_T + E_r + E_V) e^{-\beta(E_T + E_r + E_V)}$$

$$Z = \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V}$$

$$Z = Z_T \cdot Z_r \cdot Z_V$$

$$\langle U \rangle = \frac{\sum E_T e^{-\beta E_T} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_V} + \sum E_r e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_T} e^{-\beta E_V} + \sum E_V e^{-\beta E_V} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_T}}{Z_T Z_r Z_V}$$

$$\langle U \rangle = \frac{\sum E_T e^{-\beta E_T}}{Z_T} + \frac{\sum E_r e^{-\beta E_r}}{Z_r} + \frac{\sum E_V e^{-\beta E_V}}{Z_V} \quad \Rightarrow \quad \langle U \rangle = \langle E_T \rangle + \langle E_r \rangle + \langle E_V \rangle$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_T \quad -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_r \quad -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_V$$

$$C_V = \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} = \frac{\partial \langle E_T \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle E_r \rangle}{\partial T} + \frac{\partial \langle E_V \rangle}{\partial T}$$

$$\frac{3}{2}R \quad C_V^r \quad C_V^V$$

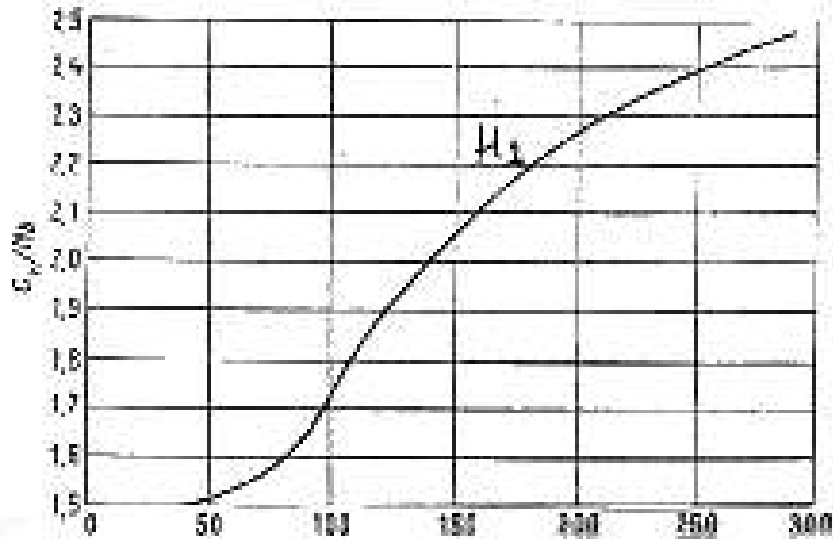
$$E_T = \frac{3}{2}RT \quad (\dots \text{Boltzman})$$

	nárůst	$\lim T \rightarrow \infty$
C_V^V	$\hbar\omega_0 \sim k_B T$	R
C_V^r	$\frac{\hbar^2}{2I} \sim k_B T$	$\frac{R}{2}$

(char.teplota)

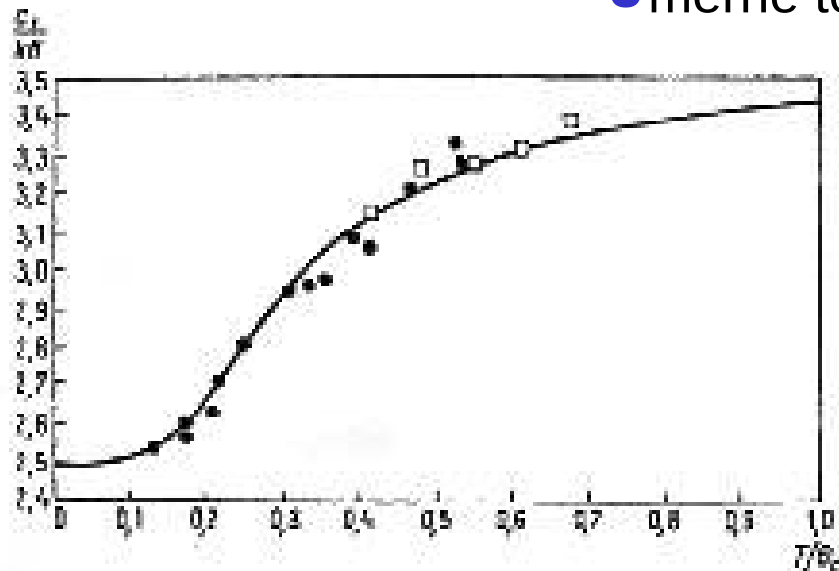
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

● měrné teplo rotační



Molekula	Charakteristická teplota
H ₂	85,4
D ₂	43
N ₂	2,85
O ₂	2,07
HCl	15,1
HJ	9,0

● měrné teplo vibrační



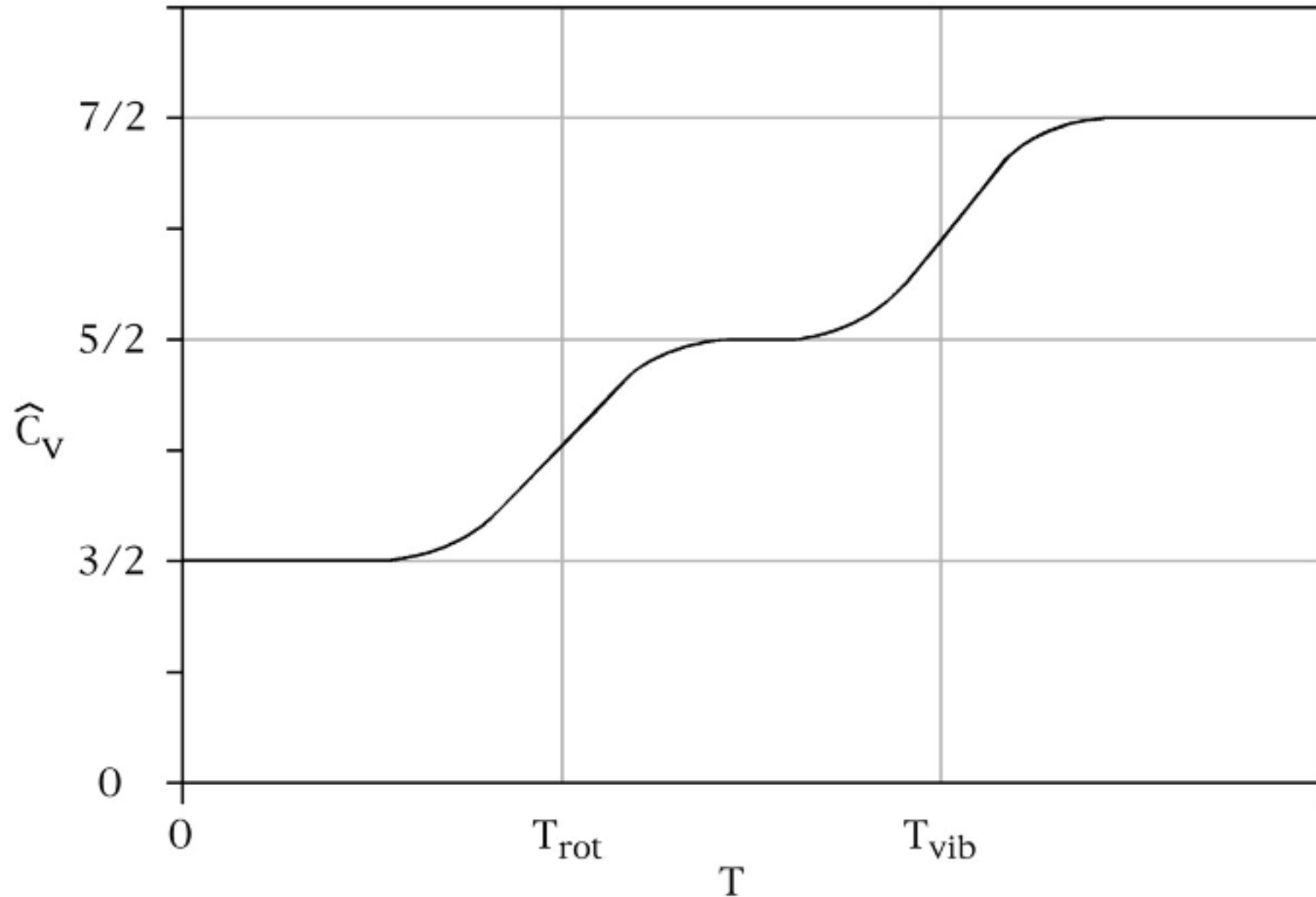
Molekula	Charakteristická teplota, 1000 °K
H ₂	6,0
N ₂	3,34
O ₂	2,23
CO	3,07
HCl	4,14
HBr	3,7
HJ	3,2

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Přehled stupňů volnosti, molární energie a izochorického měrného tepla pro některé typy molekul.

typ molekuly	počet stupňů volnosti			E (pro 1 mol)	C_V
	translační	rotační	vibrační		
1-atomová	3	-	-	$3/2 RT$	$3/2 R$
n -atomová lineární při nízkých teplotách	3	2	-	$5/2 RT$	$5/2 R$
n -atomová nelineární při nízkých teplotách	3	3	-	$3 RT$	$3 R$
2-atomová při vyšších teplotách	3	2	1	$7/2 RT$	$7/2 R$
3-atomová lineární při vyšších teplotách	3	2	4	$13/2 RT$	$13/2 R$
3-atomová nelineární při vyšších teplotách	3	3	3	$6 RT$	$6 R$
4-atomová nelineární při vyšších teplotách	3	3	6	$9 RT$	$9 R$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži

v krystalu máme N základních buněk, v každé buňce s atomů, které kmitají kolem rovnovážných poloh

$$H = \sum_n \frac{P_n^2}{2M_n} + \sum_n \sum_m U(|\vec{R}_n - \vec{R}_m|) \quad \vec{R}_{nm} = \vec{R}_n - \vec{R}_m \quad \vec{R}_{nm} - \vec{R}_{nm}^0 = \vec{u}_{nm}$$

výchyly kmitů jsou malé (Taylorův rozvoj):

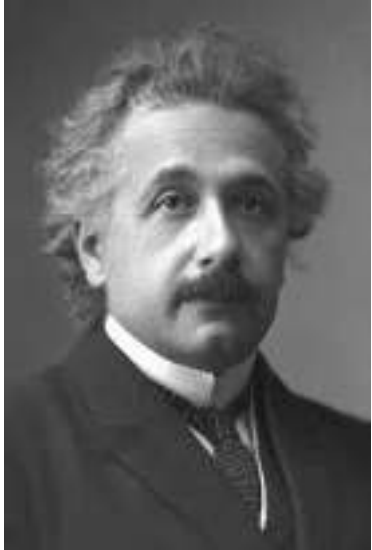
$$U(R_{nm}) \approx U(R_{nm}^0) + \underbrace{A u_{nm}}_{\langle \dots \rangle = 0} + B u_{nm}^2 + \underbrace{C u_{nm}^3 + \dots}_{\langle \dots \rangle = 0}$$

harmonická aproximace

krystal v harmonické aproximaci – soubor (vázaných) $3Ns$ LHO

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži



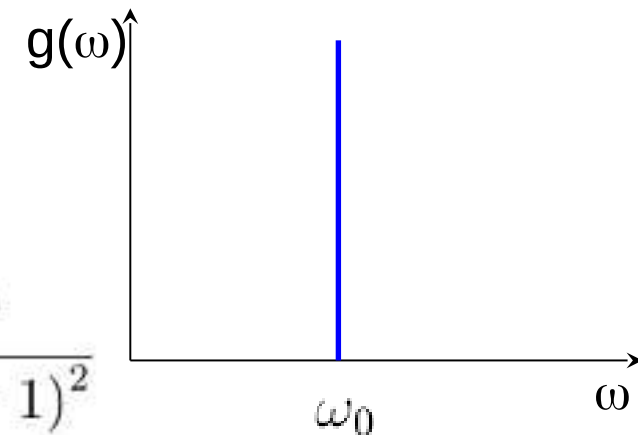
Albert Einstein
1879-1955

**9. Die Plancksche Theorie der Strahlung und
die Theorie der spezifischen Wärme;
von A. Einstein.**

1907

Einsteinův model: všechny LHO mají stejnou frekvenci ω_0

$$\langle U \rangle_{Einstein} = 3N s \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right)$$



každý atom
v základní buňce

$$\rightarrow C_V = \frac{\partial \langle U \rangle_{Einstein}}{\partial T} = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

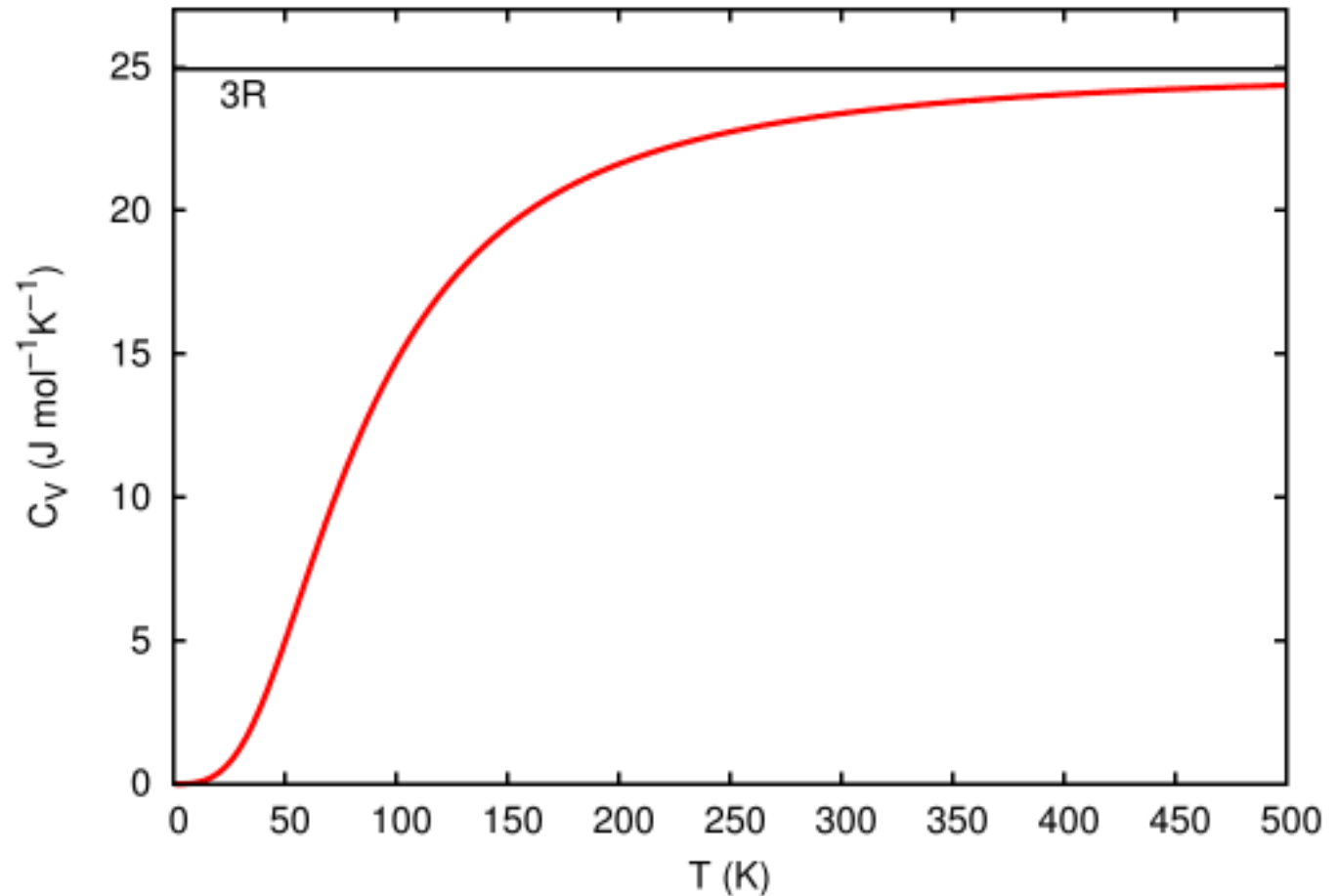
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži

limita vysokých teplot v Einsteinově modelu:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \langle U \rangle_{Einstein} = 3Nsk_B T \quad C_V = \frac{\partial \langle U \rangle_{Einstein}}{\partial T} = 3Nsk_B$$

Dulong-Petitův zákon

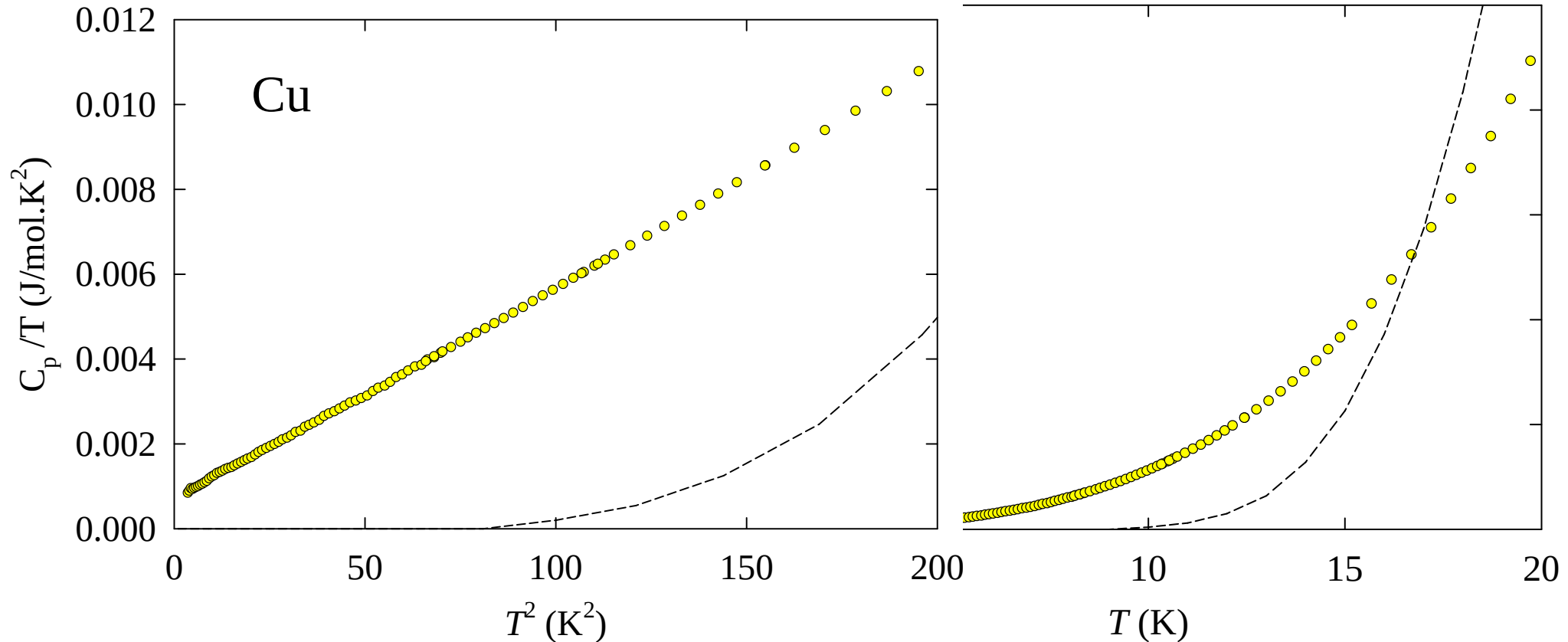


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži

limita nízkých teplot v Einsteinově modelu:

$$C_V = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega_0}}{(e^{\beta\hbar\omega_0} - 1)^2}$$
$$C_V \sim \frac{(\beta\hbar\omega_0)^2}{e^{\beta\hbar\omega_0}} \quad \text{pro } \beta \rightarrow \infty$$



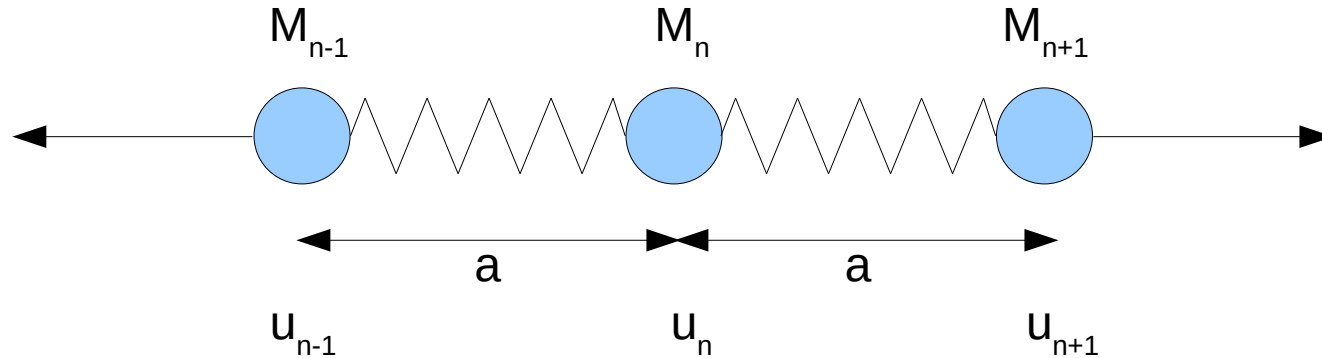
experiment: $C_V \sim \beta T^3$



oscilátory jsou vázané!

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži



jednoatomový řetízek: $M_n = M$

$$x_n^{(0)} = n \cdot a \quad x_n = x_n^{(0)} + u_n \quad F = -K(x_n - x_{n-1}) - K(x_n - x_{n+1})$$

pohybová rovnice: $M\ddot{x}_n = -K(u_n - u_{n-1}) - K(u_n - u_{n+1})$

$$M\ddot{x}_n = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1}) \quad u_n = U_n e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 U_n = K(2U_n - U_{n-1} - U_{n+1})$$

řešení hledám ve tvaru rovinné vlny: $U_n = U_0 e^{in ka}$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

$$M\omega^2 U_n = K(2U_n - U_{n-1} - U_{n+1})$$

$$M\omega^2 = K(2 - e^{-ika} - e^{ika})$$

$$\omega^2 = \frac{K}{M} 2(1 - \cos(ka))$$

řešení hledám ve tvaru rovinné vlny: $U_n = U_0 e^{in ka}$

$$u_n = U_0 e^{-i(\omega t - nka)}$$

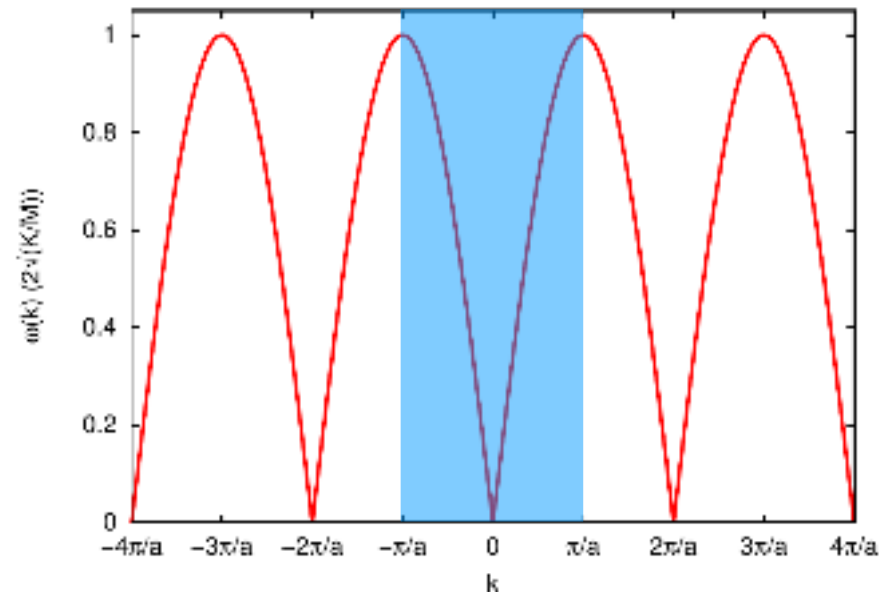
disperzní zákon

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

(periodické v k)

1. Brillouinova zóna

$$\left\langle -\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a} \right\rangle$$

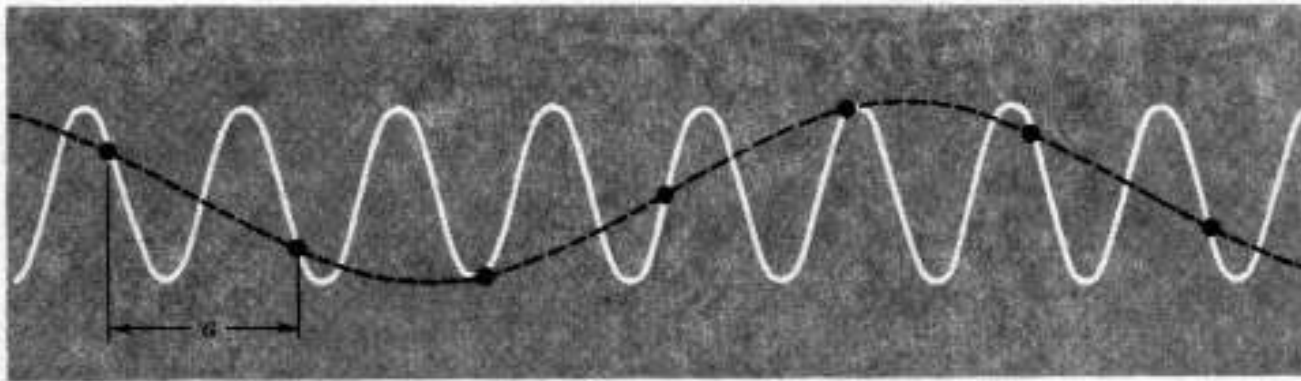


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

jak je to s řešením mimo 1BZ?

$$\left. \begin{aligned} U_n &= U_0 e^{inka} \\ U_n &= U_0 e^{ink'a} \end{aligned} \right\} 1 = e^{ina(k'-k)} \rightarrow 1 = e^{ia(k'-k)}$$
$$k' = k + \frac{2\pi}{a}h, \quad h \in \mathbb{Z}$$



Obr. 4.5 Vlna zobrazená plnou čarou obsahuje tutéž informaci jako vlna zobrazená čárkovaně. Ke znázornění pohybu jsou zapotřebí pouze vlnové délky větší než $2a$.

hranice BZ: $k = \pm \frac{\pi}{a}$

$$U_n = U_0 e^{\pm \pi n} = \pm U_0$$



stojatá vlna na hranici BZ

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

fázová a grupová rychlost:

fázová rychlost $v_f = \frac{\omega}{k}$

grupová rychlost $v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

hranice BZ (stojatá vlna) $v_g = 0$

(dlouhovlnná limita) $k \approx 0$

$$v_f = \frac{\omega(k)}{k} = \sqrt{\frac{K a^2}{M}} \left| \frac{\sin \frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}} \right|$$

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \sqrt{\frac{K a^2}{M}} \cos \frac{ka}{2}$$

$$v_f \approx \sqrt{\frac{K a^2}{M}}$$

$$v_g \approx \sqrt{\frac{K a^2}{M}}$$

$$\omega(k) \approx v|k| \quad v = \sqrt{\frac{K a^2}{M}} = \sqrt{\frac{K a}{\frac{M}{a}}} = \sqrt{\frac{K a}{\rho}} \quad \longleftrightarrow \quad c = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

fázová a grupová rychlost (rychlost zvuku):

$$k \approx 0 \quad \lambda \rightarrow \infty \quad u_n \rightarrow u(x)$$

$$\begin{aligned} M \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} &= -K(u(x) - u(x - a)) - K(u(x) - u(x + a)) \\ &= K a^2 \frac{\frac{u(x+a) - u(x)}{a} - \frac{u(x) - u(x-a)}{a}}{a} \\ &= K a^2 \frac{\frac{\partial u(x+a)}{\partial x} - \frac{\partial u(x)}{\partial x}}{a} = K a^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = \frac{K a^2}{M} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}}$$

vlnová rovnice

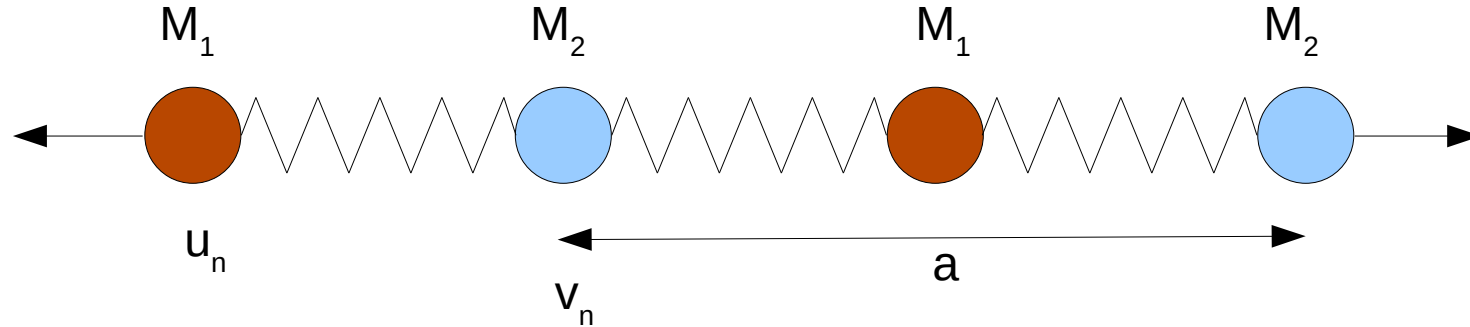
$$u_{tt} - v^2 u_{xx} = 0$$

$$v^2 = \frac{K a^2}{M}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

dvouatomový řetízek



pohybové rovnice:

$$M_1 \ddot{u}_n = -K(2u_n - v_n - v_{n-1})$$

$$M_2 \ddot{v}_n = -K(2v_n - u_{n+1} - u_n)$$

hledám řešení ve tvaru:

$$u_n = U_n e^{-i\omega t} = U_0 e^{inka} e^{-i\omega t}$$

$$v_n = V_0 e^{inka} e^{-i\omega t}$$

$$-M_1 \omega^2 U_0 = -2KU_0 + KV_0 (1 + e^{-ika})$$

$$-M_2 \omega^2 V_0 = -2KV_0 + KU_0 (1 + e^{ika})$$

řešení – determinant roven 0

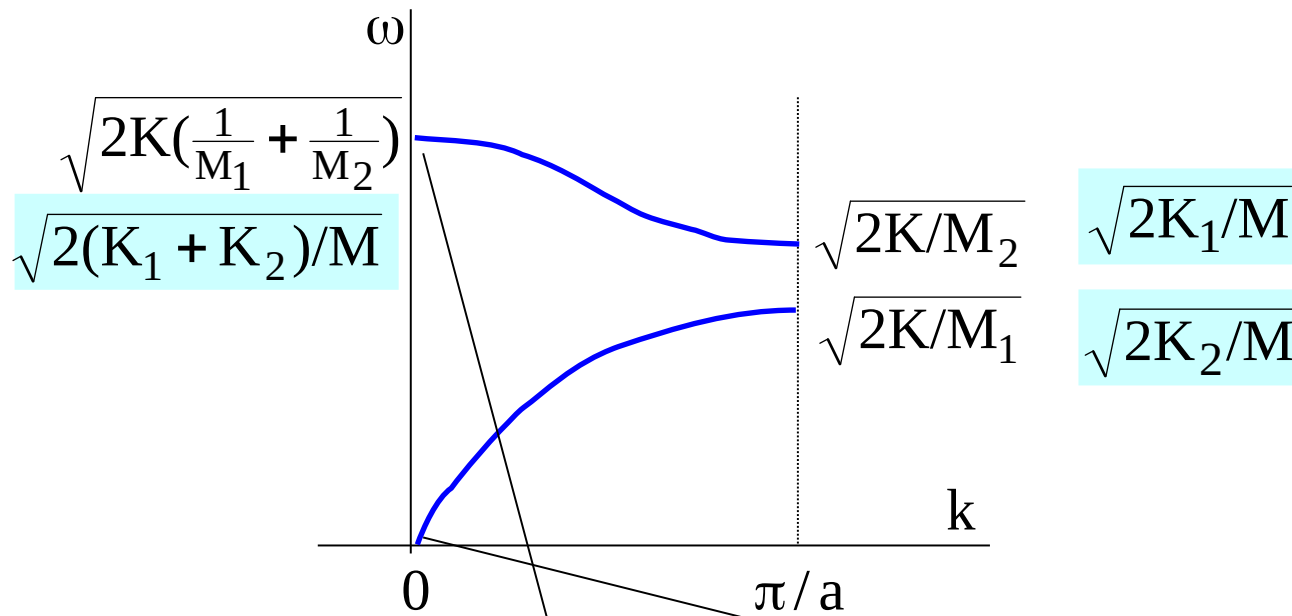
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

dvouatomový řetízek

$$\begin{vmatrix} 2K - M_1\omega^2 & -K(1 + e^{-ika}) \\ -K(1 + e^{ika}) & 2K - M_2\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$M_1M_2\omega^4 - 2K(M_1 + M_2)\omega^2 + 2K^2(1 - \cos(ka)) = 0$$



$$M_1 = M_2$$

$$K_1 \neq K_2$$

$k \approx 0$

$$\frac{u_n}{v_n} = -\frac{M_2}{M_1}$$

optická větev

$$u_n = v_n$$

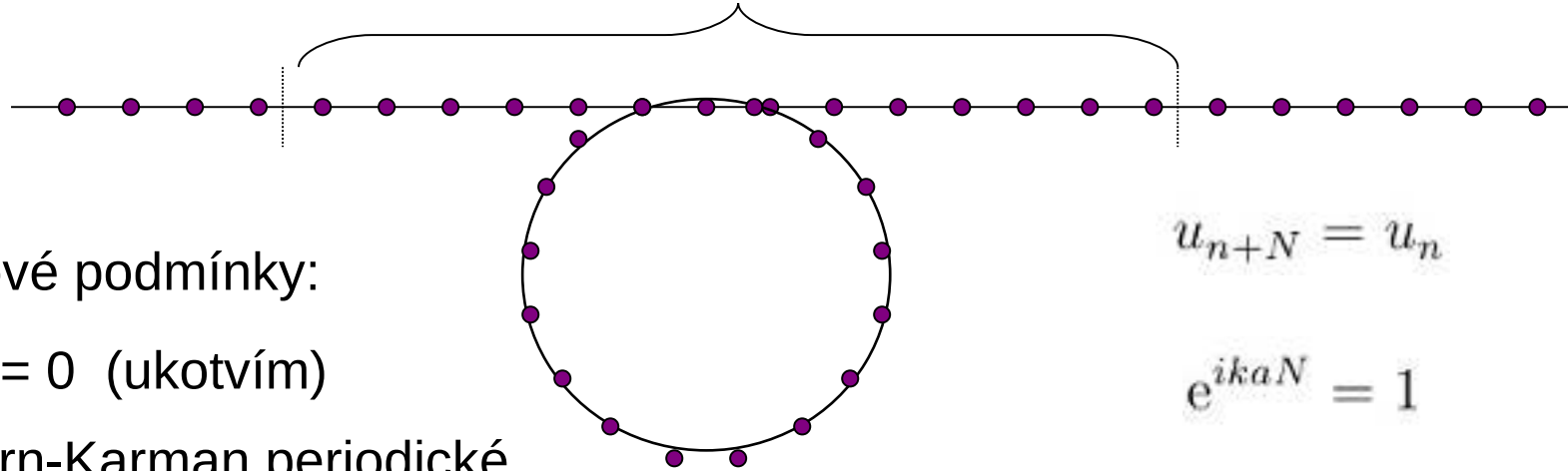
akustická větev

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

nekonečný vs. konečný vzorek

N atomů



okrajové podmínky:

- $u_N = 0$ (ukotvím)
- Born-Karman periodické
- jiné

$$u_{n+N} = u_n$$

$$e^{ikaN} = 1$$

$$k = \frac{2\pi}{aN}p, \quad p = \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad -\frac{\pi}{a} \leq \frac{2\pi}{aN}p \leq \frac{\pi}{a} \quad \Rightarrow \quad -\frac{N}{2} \leq p \leq \frac{N}{2}$$

N atomů (vázané kmity)



N nezávislých vibrací $k, \omega(k)$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

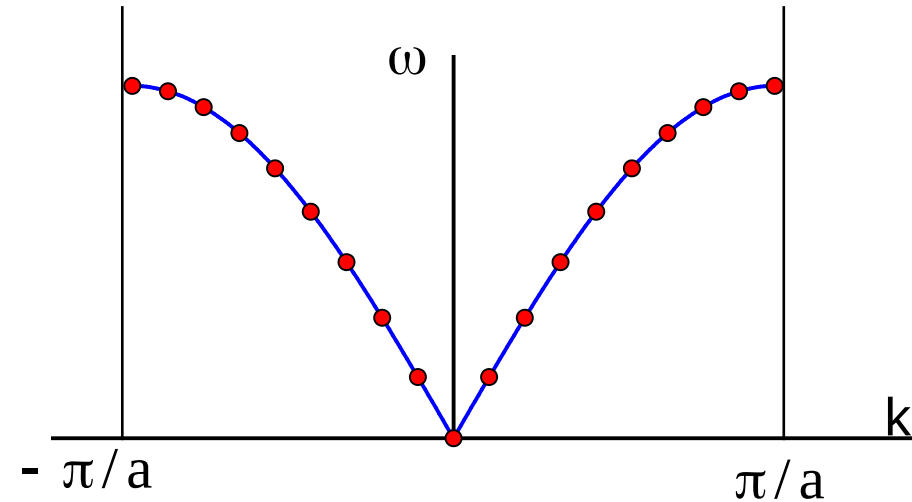
Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v lineární mříži

na jedno \vec{k} připadá v rec.prostoru

$$\Delta k = \frac{2\pi}{aN} = \frac{2\pi}{L} \longrightarrow \text{délka řetízku}$$

krystal (3D)

objem	$\Omega (= L_x L_y L_z)$	objem buňky
atomů	$N (N_x N_y N_z)$	$\Omega_0 = \frac{\Omega}{N}$



3N (-6) stupňů volnosti ... 3N nezávislých vibrací

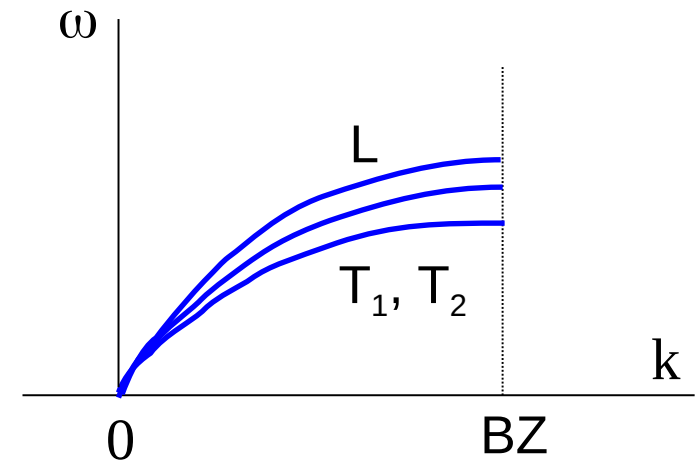
$$\vec{k} = (k_1, k_2, k_3), \quad \omega(\vec{k})$$

na jedno \vec{k} připadá v rec.prostoru

$$\Delta \vec{k} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega_0} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$$

počet \vec{k} je N \longrightarrow 3 větve kmitového spektra

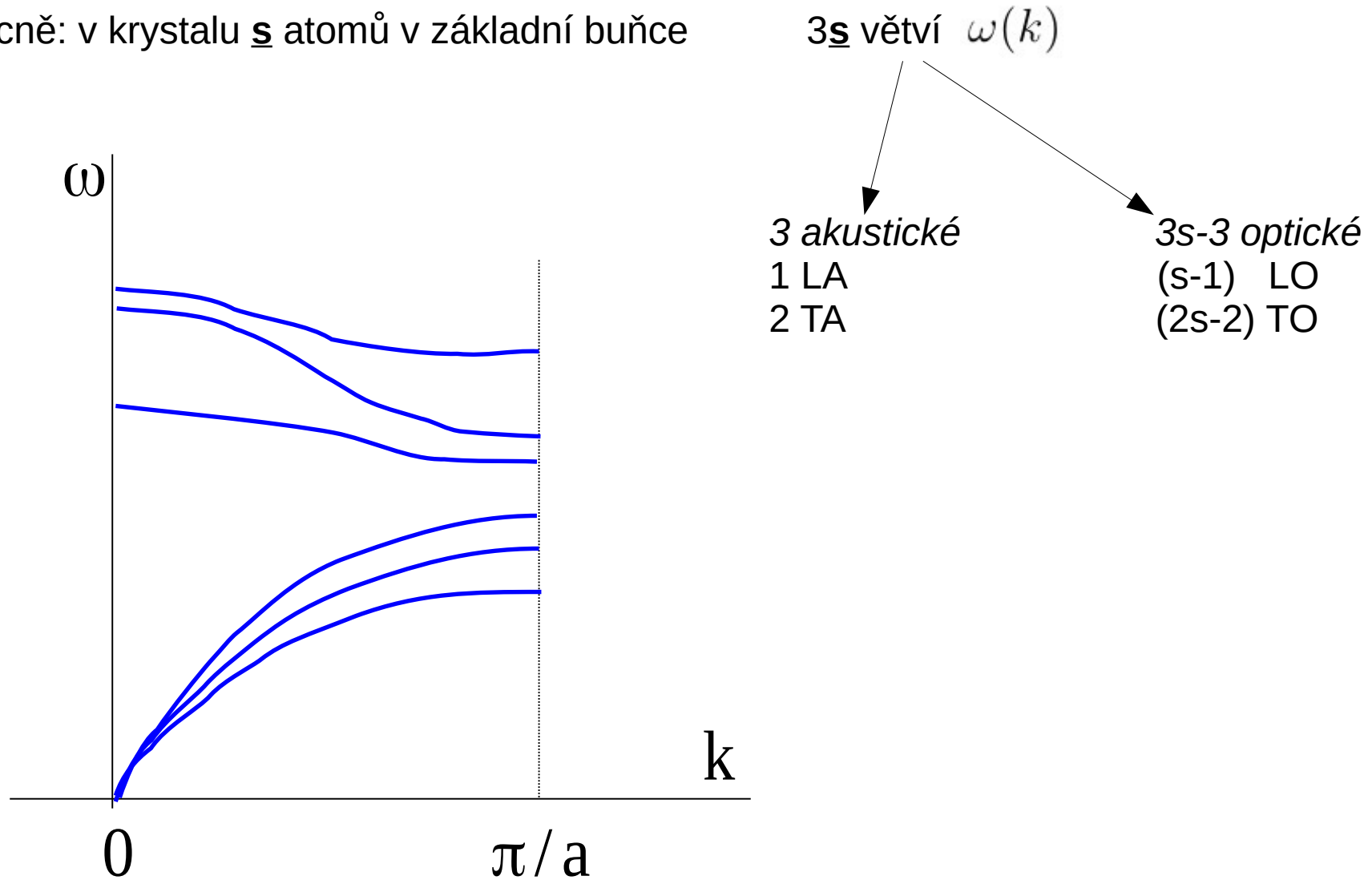
$$\omega_b(\vec{k}), \quad b = 1, 2, 3$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – vázané oscilátory v krystalu

obecně: v krystalu s atomů v základní buňce



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mřížci – fonony, kvantování

každý kmit (LHO) se kvantuje samostatně

$$H = \sum_b \sum_{\vec{k}} H_{b\vec{k}}$$

kvantum energie kmitů mřížky: **FONON**

$$E = \sum_b \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_b(\vec{k}) \left(\frac{1}{2} + n_{b\vec{k}} \right)$$

kvantové číslo; mód obsazen n fonony
stav PL $\{n_{b\vec{k}}\}$

střední energie kmitů: $\langle E \rangle = \frac{\sum E e^{-\beta E}}{\sum e^{-\beta E}}$

$$\langle E \rangle = \sum_b \sum_{\vec{k}} \langle E \rangle_{b\vec{k}} = \sum_b \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_b(\vec{k}) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_b(\vec{k})} + 1} \right)$$

$$= \sum_b \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_b(\vec{k}) \left(\frac{1}{2} + \langle n_{b\vec{k}} \rangle \right)$$

vysoké teploty: $T \rightarrow \infty \rightarrow \beta \rightarrow 0$

na 1 atom: $\frac{1}{N} \langle E \rangle$

$$\frac{1}{N} \langle E \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_b \sum_k k_B T \quad (\text{celkem } 3N \text{ módů})$$

na 1 mol: $\frac{N_A}{N} \langle E \rangle$

$$\frac{1}{N} 3N k_B T = 3k_B T$$

Dulong-Petitův zákon

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony, kvantování

fonony jako kvazičástice

oscilátor

fonony

základní stav

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$$

nejsou fonony

excitovaný stav

$$\hbar\omega_0 \left(\frac{1}{2} + n \right)$$

$$n_{b\vec{k}} \quad \{n_{b\vec{k}}\} \quad \langle n_{b\vec{k}} \rangle$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{B} \quad E_f = E_i$$

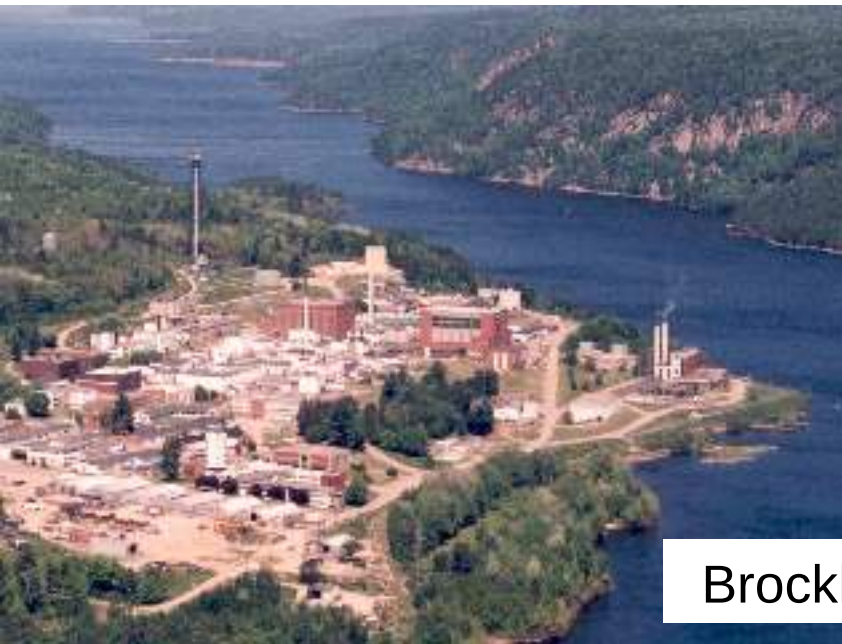
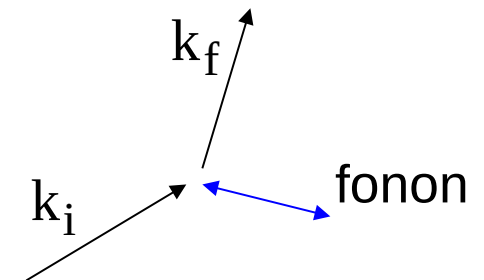
pružný, elastický, rozptyl

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{B} \pm \vec{q} \quad E_f = E_i \pm \hbar\omega$$

nepružný, neelastický, rozptyl

$$\hbar\vec{k}_f - \hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{B} \pm \hbar\vec{q}$$

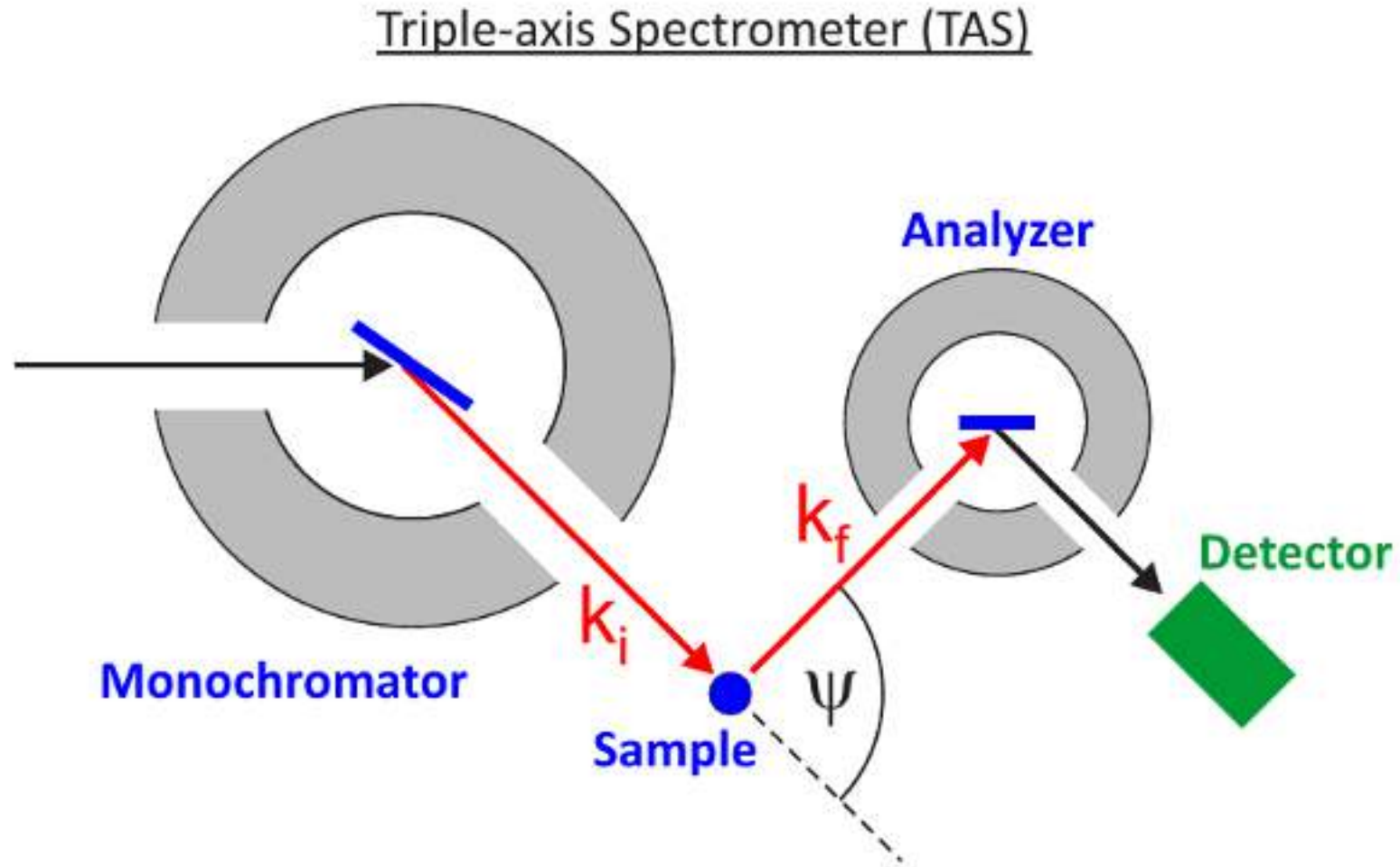
$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2M_n} \pm \hbar\omega$$



Brockhouse, Chalk River (1964)

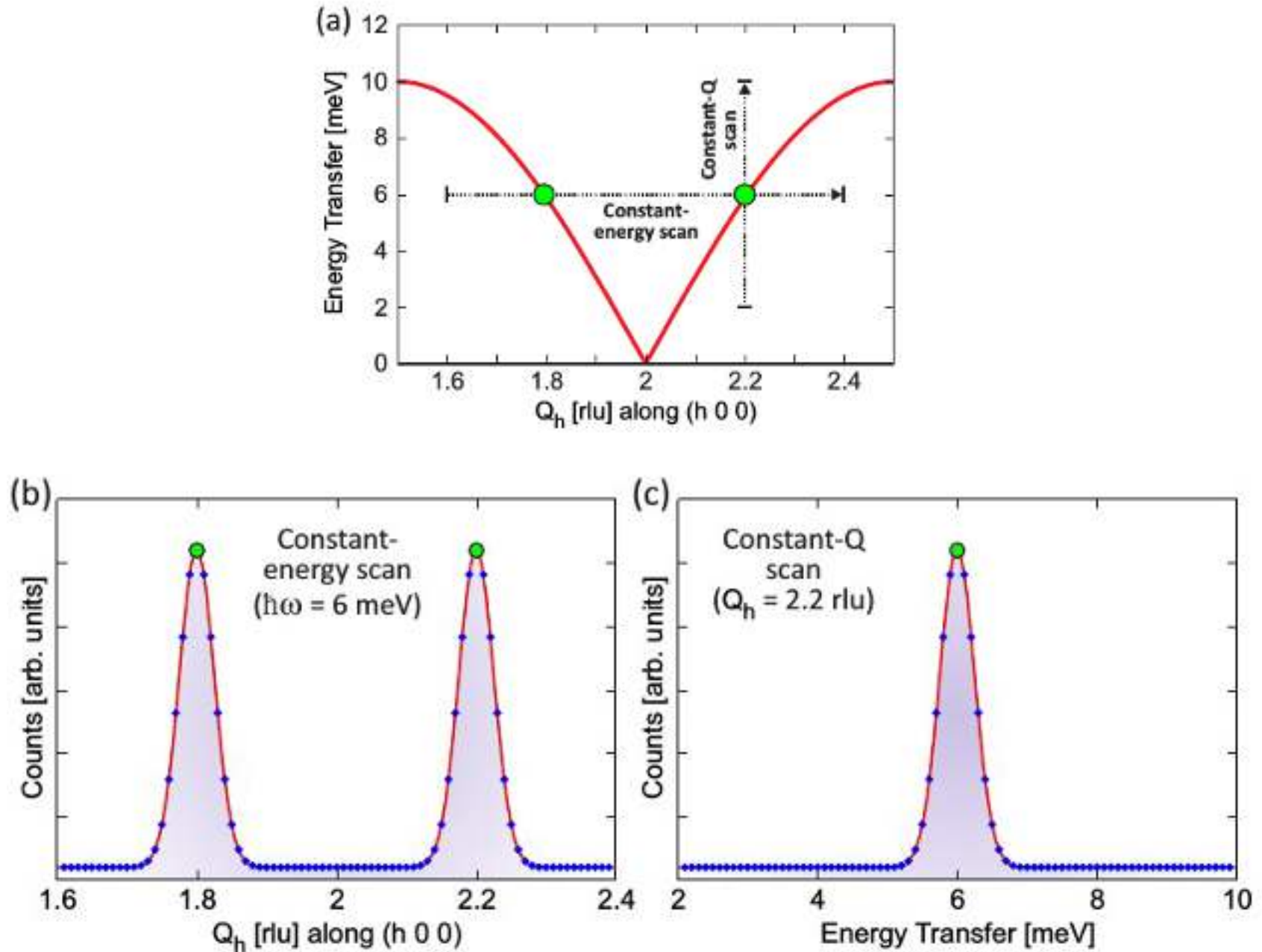
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony, kvantování



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony, kvantování



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony, kvantování

fonony jako kvazičástice

kvazičástice jen uvnitř krystalu, interaguje jako částice

silně interagující systém jader → systém neinteragujících kvantových kvazičástic

kvazičástice:

fonon	elastická vlna
plasmon	kolektivní elektronová vlna
magnon	magnetizační vlna
polaron	elektron + elastická deformace
exciton	polarizační vlna

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad C_V = \frac{1}{N} \sum_b \sum_k k_B \left(\frac{\hbar \omega_{bk}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_{bk}}}{(e^{\beta \hbar \omega_{bk}} - 1)^2}$$

Einsteinův model $\omega_b(\vec{k}) = \omega_E$ pro $\forall bk$

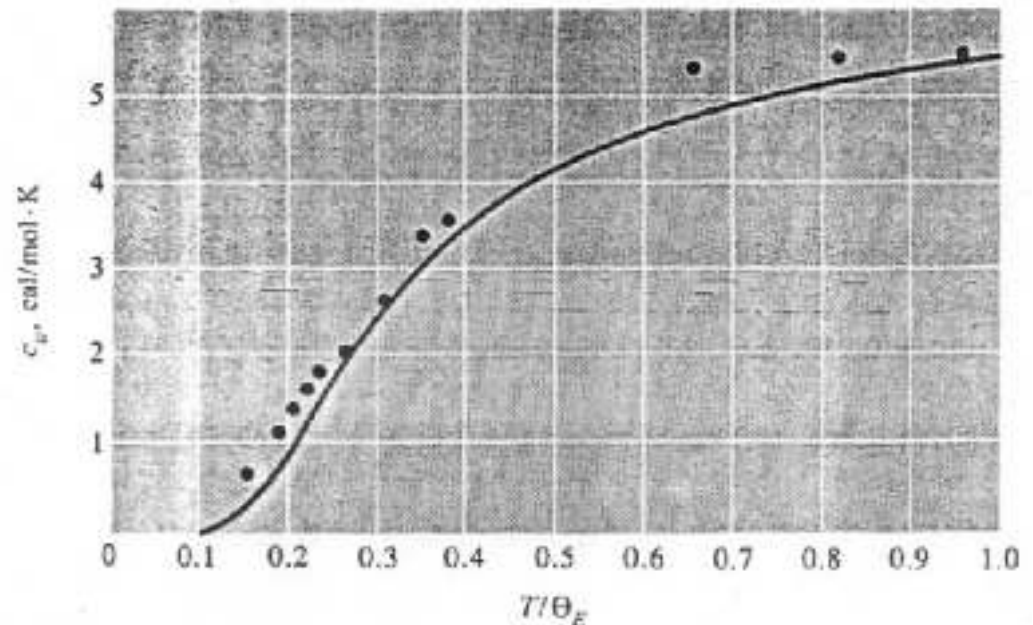
1 mol (1-atomová mřížka):

$$C_V = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2}$$

$$C_V = 3R f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right)$$

$$f_E(x) \equiv x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Einsteinova teplota $\theta_E \equiv \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$



diamant, $\theta_E = 1320$ K

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo $N \rightarrow \infty$

$$C_V = \frac{1}{N} \sum_b \sum_k f(k) \quad \frac{1}{N} \sum_k f(k) = \frac{\Omega}{N} \sum_k \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{f(k)}{(2\pi)^3} \rightarrow \Omega_0 \int_{BZ} \frac{f(k)}{(2\pi)^3} d^3k$$

Debyeův model $\omega_b(\vec{k}) = c|k| \forall bk$

$$\int_{BZ} \rightarrow \int_0^{k_D} \quad N = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_D^3 = \frac{\Omega \omega_D^3}{6\pi^2 c^3} \quad \rightarrow \quad \omega_D^3 = \frac{N 6\pi^2 c^3}{\Omega}$$

hustota stavů: $g(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}$ **3. Zur Theorie der spezifischen Wärmen; von P. Debye.** 1912

pro 1 atom, 3 větve kmitů: $\langle U \rangle = 3 \int_0^{\omega_D} g(\omega) f(\omega) E d\omega$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

$$C_V = 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$x_D = \frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

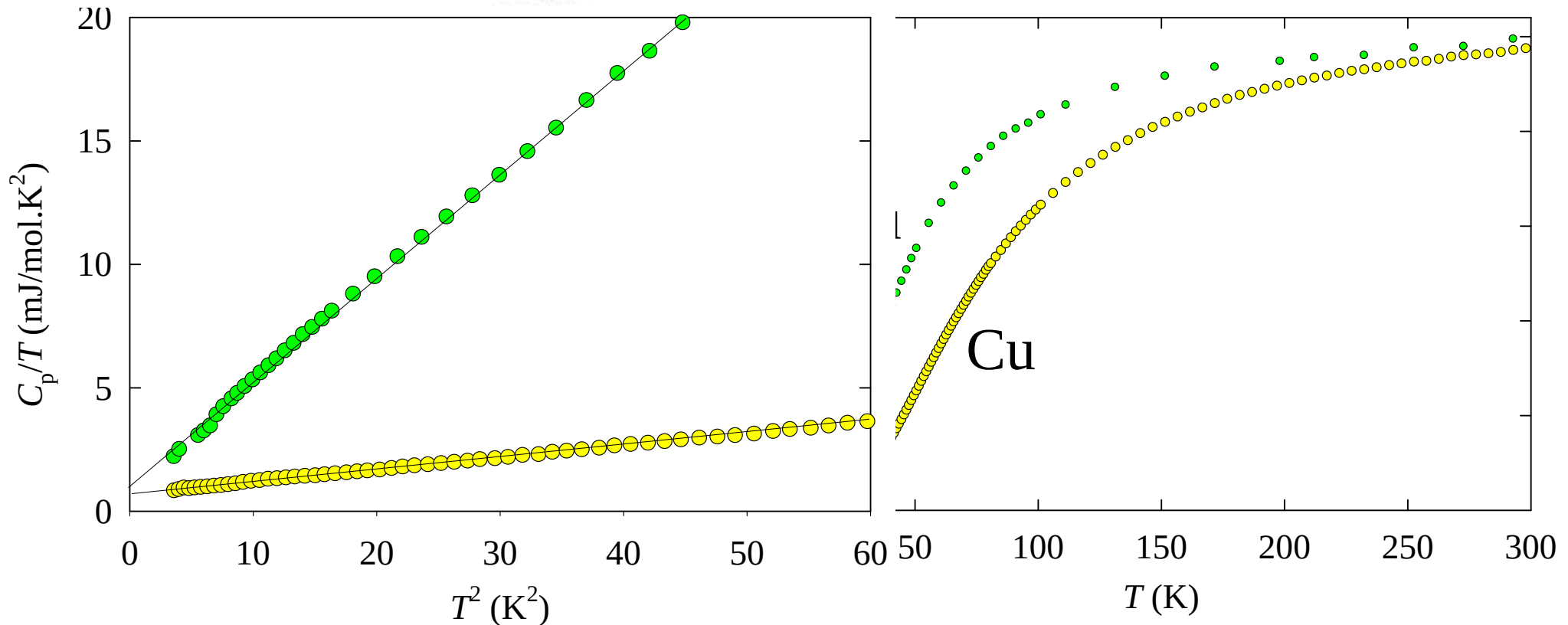
Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

Debyeův model

$$C_V = 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

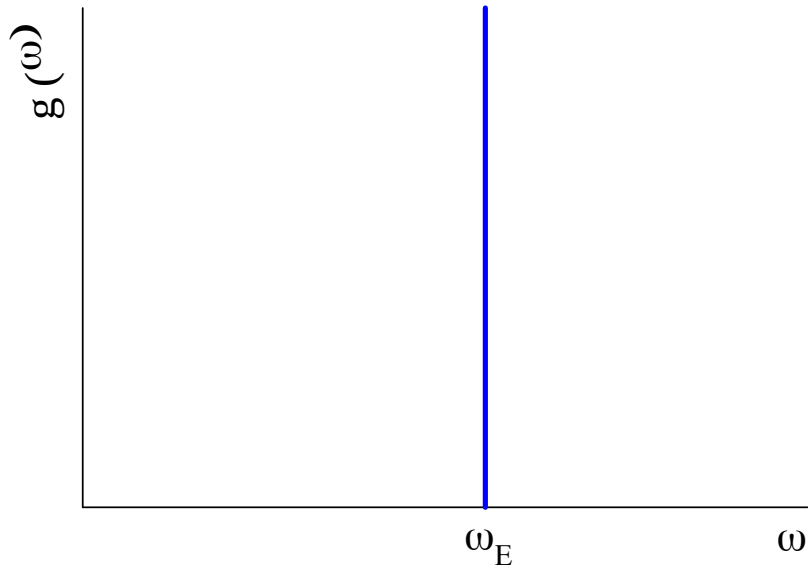
$T \rightarrow \infty$ $C_V = 3k_B$ Dulong-Petitův zákon

$T \rightarrow 0$ $C_V = 234k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$ na 1 mol: $C_V = 234N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

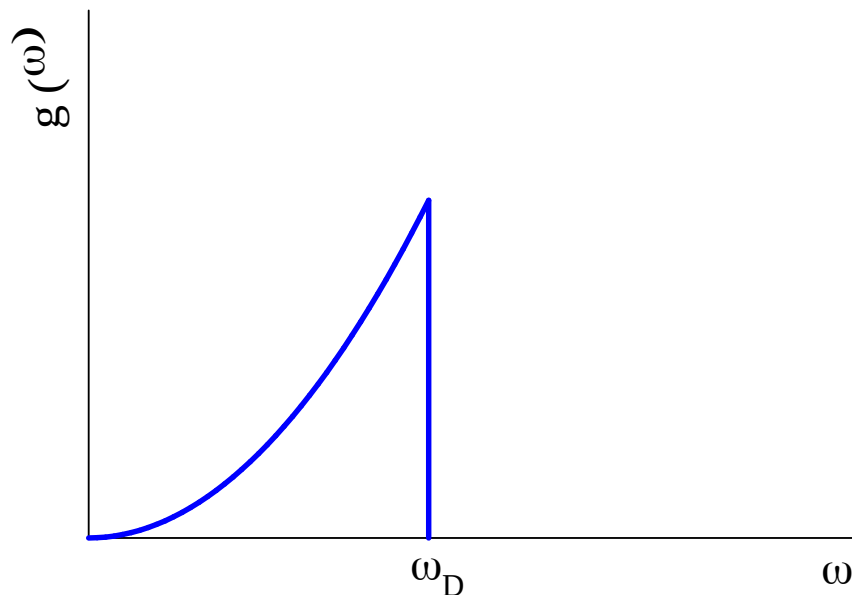


Einsteinův model

$$\omega_b(\vec{k}) = \omega_E \text{ pro } \forall bk$$

$$\theta_E \equiv \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \quad \text{Einsteinova teplota}$$

dobré přiblížení např. pro optické fonony



Debyeův model

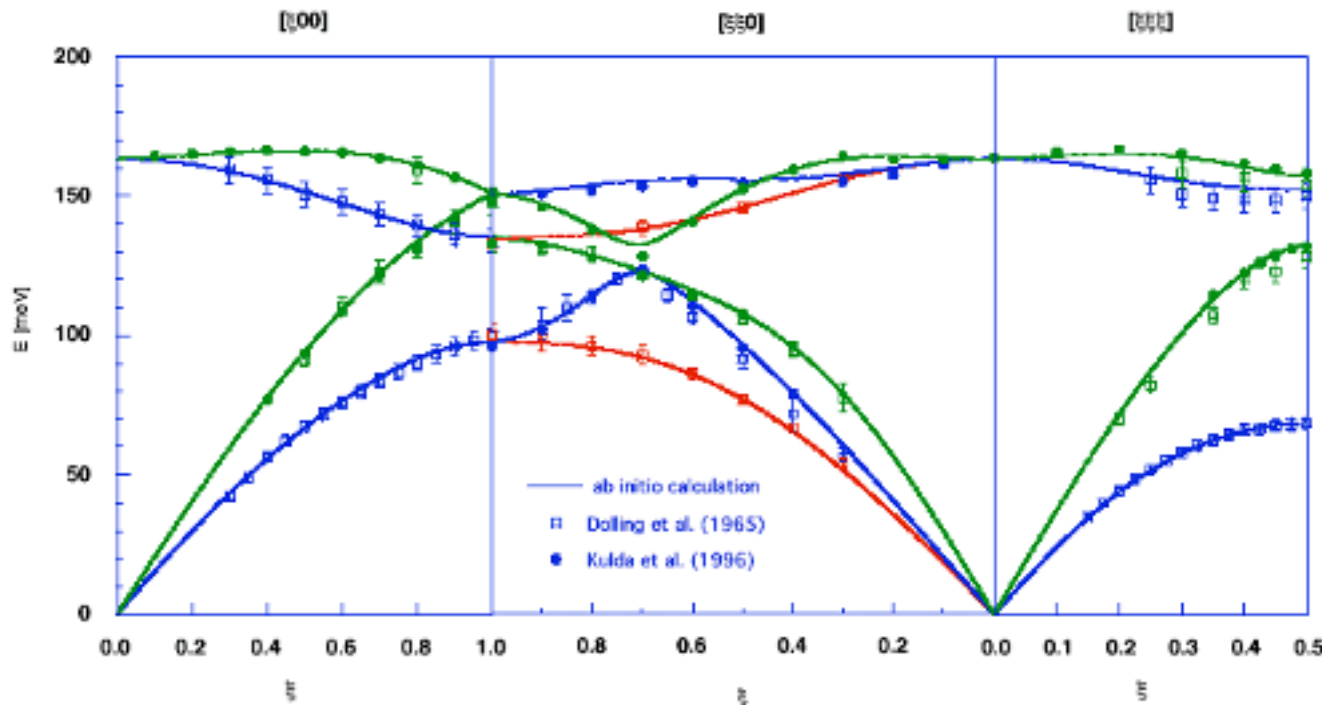
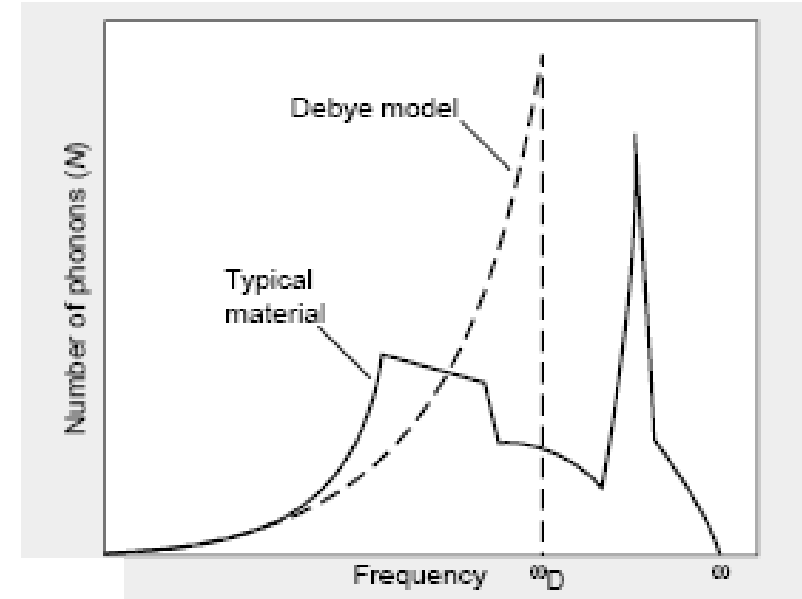
$$\omega_b(\vec{k}) = c|k| \quad \forall bk$$

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad \text{Debyeova teplota}$$

dobré přiblížení např. pro akustické fonony

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo



diamant

baze =
2 stejné atomy

→ 6 větví

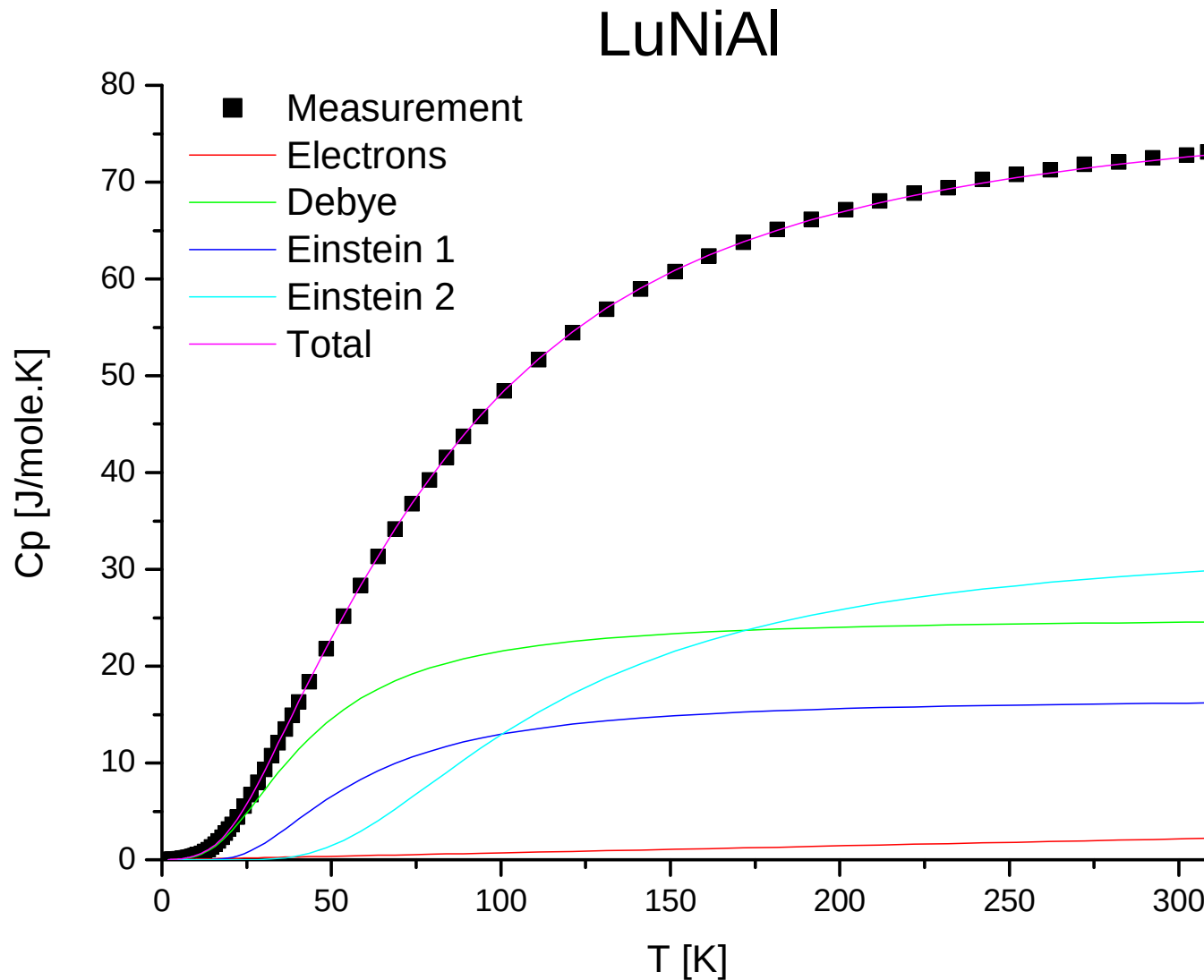
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

LuNiAl.... 3 atomy $\rightarrow n = 3$

$3 \cdot n = 9$ fononových větví \rightarrow 3 akustické a 6 optických

aproximace exp. dat pomocí 3 parametrů, každý popisuje 3 fononové větve



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

Anharmonicitá

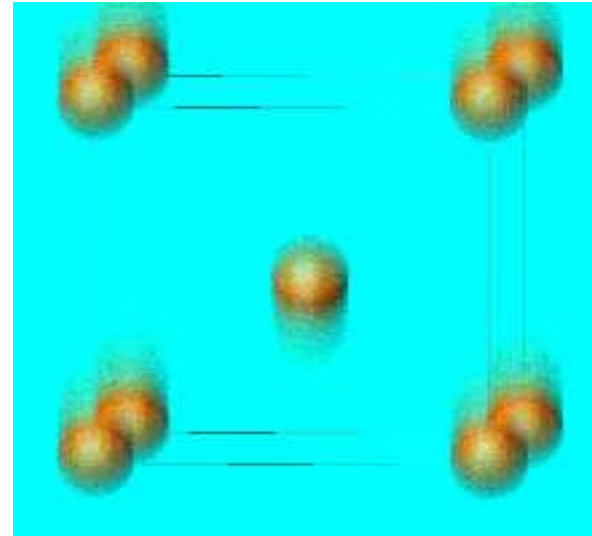
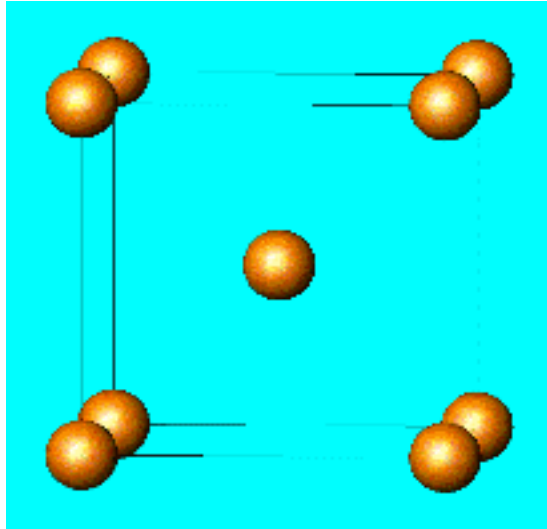
- neekvidistantně rozdělené vibrační hladiny u molekul
- „zakázané“ vibrační přechody v molekulách vody → barva vody
- měrné teplo u vyšších teplot překračuje klasickou limitu (Dulong-Petit)
- vícefononové procesy

$$U(x) = U_0 + \frac{1}{2}\beta x^2 - \frac{1}{3}\gamma x^3 \dots$$

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}} \quad \longrightarrow \quad \langle x \rangle \approx \frac{\gamma}{\beta} k_B T$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony



$$I \approx |F(\vec{q})|^2 = \sum_n \sum_m f_n^* f_m e^{-i\vec{q}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)}$$

$$\vec{R}_n = \vec{R}_{0,n} + \vec{u}_n$$

$$\vec{R}_m = \vec{R}_{0,m} + \vec{u}_m$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony

$$I \approx \left\langle \sum_n f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} + \vec{u}_n)} \sum_m f_m e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,m} + \vec{u}_m)} \right\rangle$$

$$I \approx \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{u}_m - \vec{u}_n)} \rangle$$

$$\langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{u}_m - \vec{u}_n)} \rangle = \langle e^{iq \cdot (u_{mq} - u_{nq})} \rangle$$

Baker-Hausdorff teorém:

$$\langle e^{ix} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle x^2 \rangle}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony

$$\langle e^{iq \cdot (u_{mq} - u_{nq})} \rangle = e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle (u_{mq} - u_{nq})^2 \rangle}$$

$$e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle (u_{mq} - u_{nq})^2 \rangle} = e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} e^{q^2 \langle u_{mq} u_{nq} \rangle}$$

$$e^{q^2 \langle u_{mq} u_{nq} \rangle} = 1 + \left\{ e^{q^2 \langle u_{mq} u_{nq} \rangle} - 1 \right\}$$

$$I \approx \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} + \\ + \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} \left\{ e^{q^2 \langle u_{mq} u_{nq} \rangle} - 1 \right\}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony

$$I \approx \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} + \\ + \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} \left\{ e^{q^2 \langle u_{mq} u_{nq} \rangle} - 1 \right\}$$

$$f_n(q) = f_n(q) e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} = f_n(q) e^{-M_n}$$

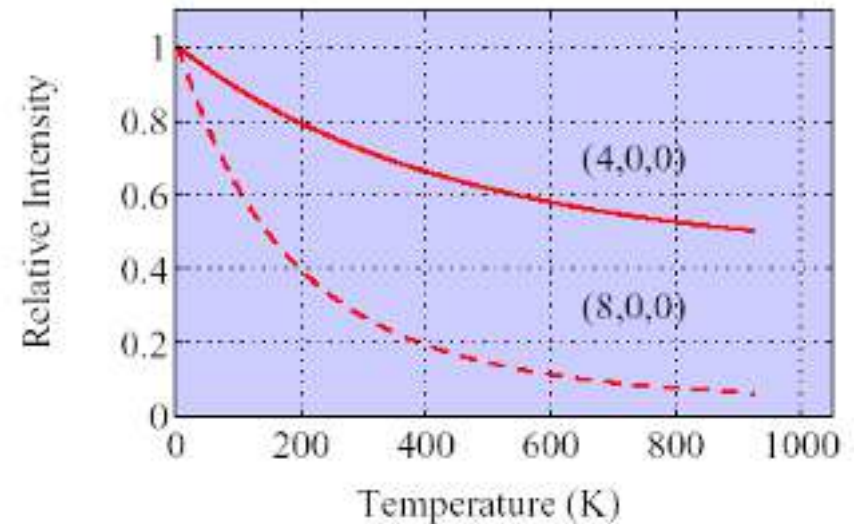
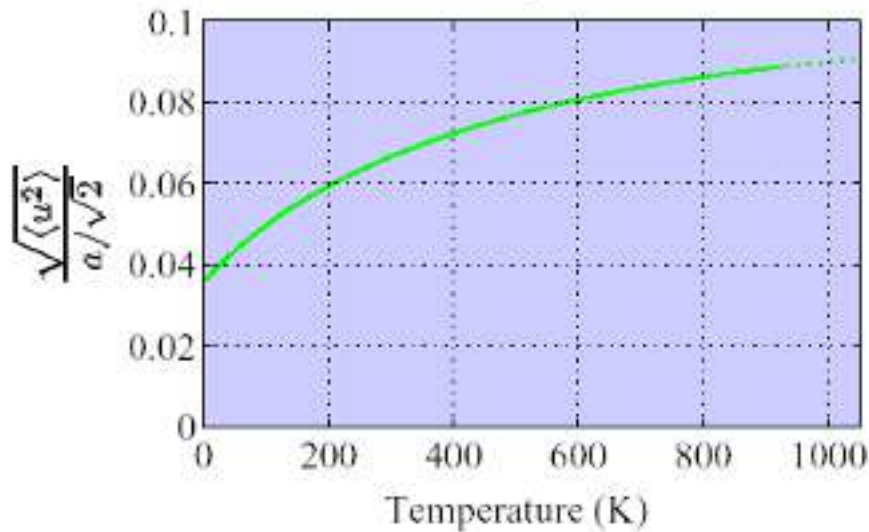
$$M_n = \frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle = B_n \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony

Př: teplotní kmity Al v Debeyově harmonické aproximaci

$$B_T^{Al} [A^2] = \frac{11492T [K]}{M_{Al} \Theta^2 [K^2]} \phi(\Theta / T) + \frac{2873}{M_{Al} \Theta [K]}$$

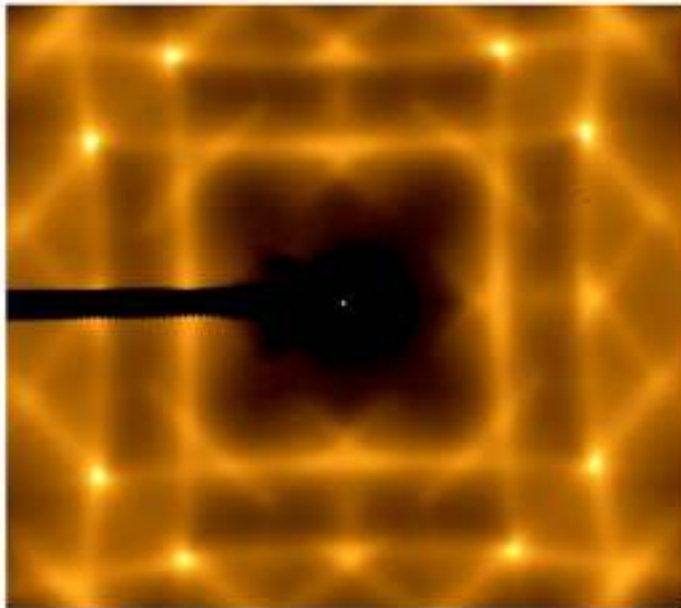


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

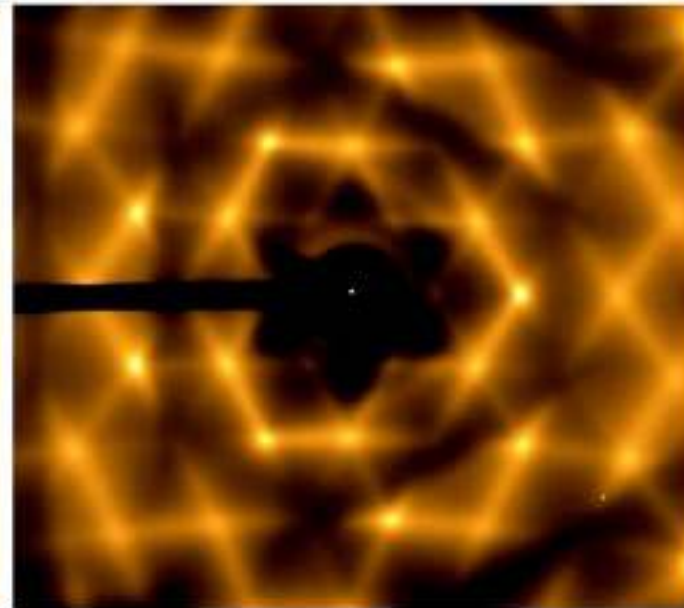
Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony

$$I \approx \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} +$$
$$+ \sum_n \sum_m f_m f_n^* e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{0,n} - \vec{R}_{0,m})} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{mq}^2 \rangle} e^{-\frac{1}{2}q^2 \langle u_{nq}^2 \rangle} \left\{ e^{q^2 \langle u_{mq} u_{nq} \rangle} - 1 \right\}$$

// 100



// 111



teplotní difuzní rozptyl (TDS)

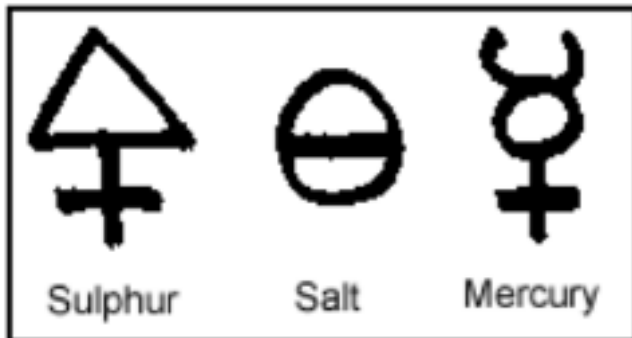
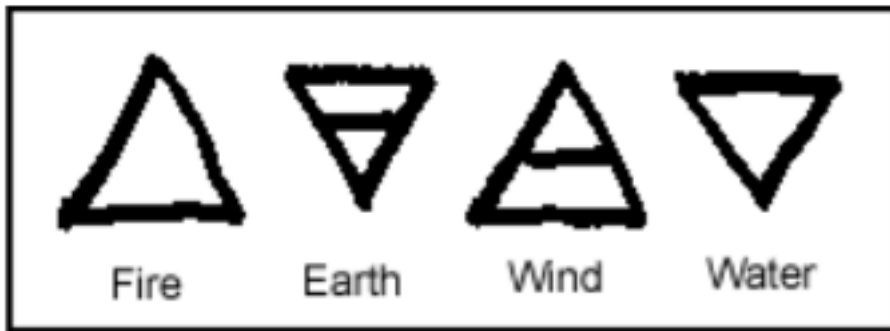
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů




Pojem prvku

alchymie

Paracelsus (16.st)



The Seven Planetary Metals		
	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

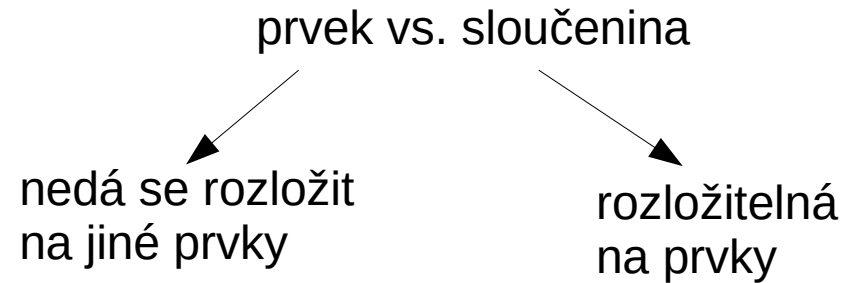
The Twelve Processes in Zodiacal Time					
	Aries	Calcination		Libra	Sublimation
	Taurus	Congelation		Scorpio	Separation
	Gemini	Fixation		Sagittarius	Ceration
	Cancer	Solution		Capricorn	Fermentation
	Leo	Digestion		Aquaries	Multiplication

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

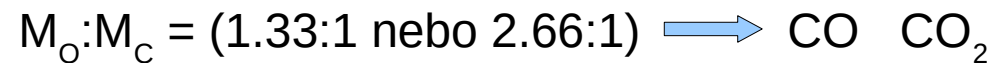
Elektronová struktura atomů



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 částíček - 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=93			
	?In=75,	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

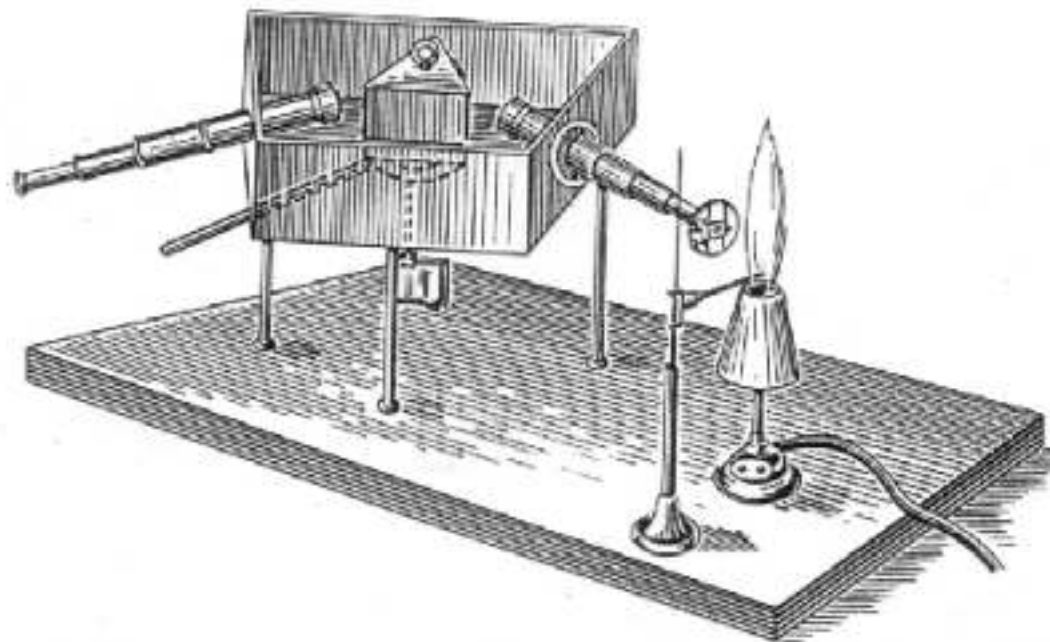
Elektronová struktura atomů

spektroskopie



Gustav Kirchhoff
Rudolf Bunsen

1860 - objev Cs, Rb



zbarvení plamene kahanu ... atomová spektroskopie



Alkalické kovy v plameni

Lithium Sodík Draslík Rubidium Cesium

Zbarvení plamene :	Lze soudit na přítomnost :
žluté (do oranžova, dlouho trvající)	Na
červené : cihlově 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 lilové	K, Rb, Cs

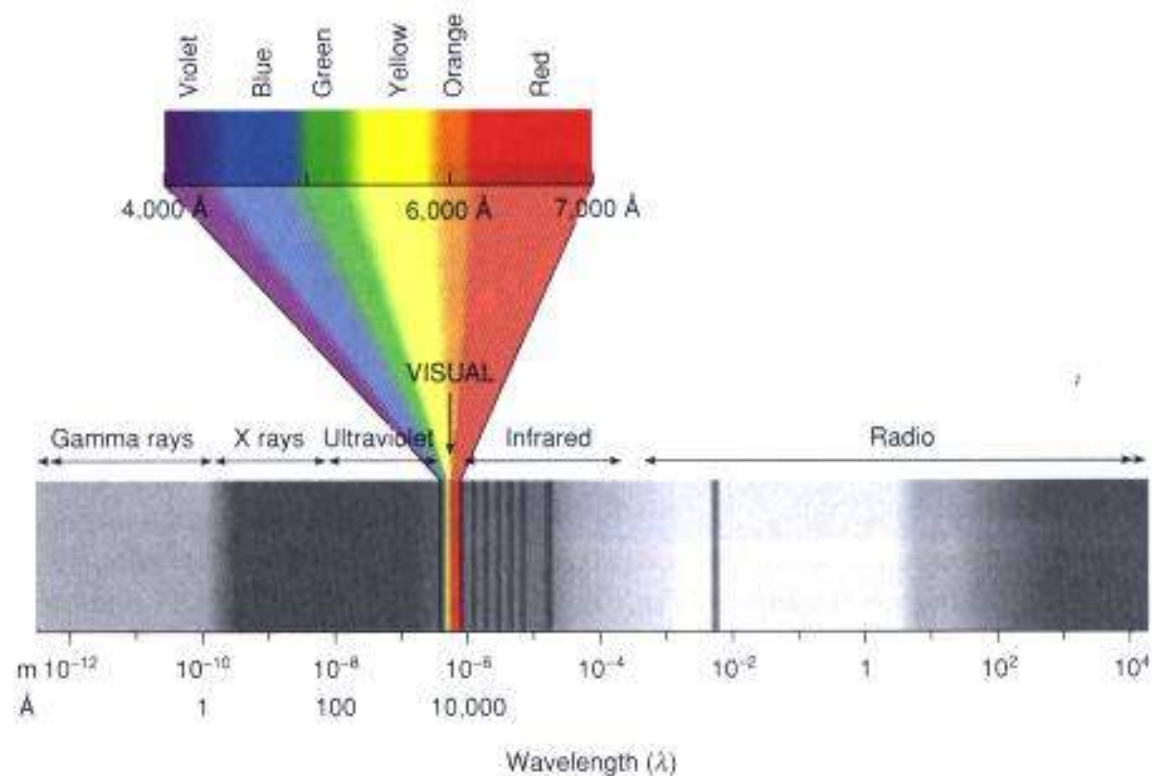
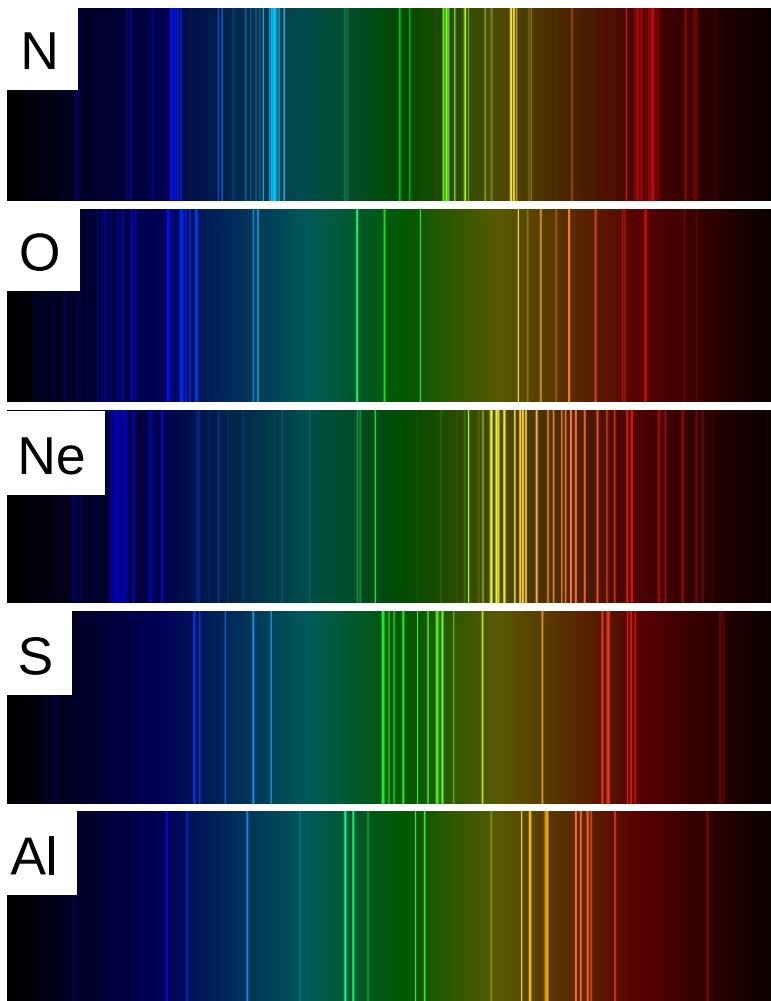
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

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

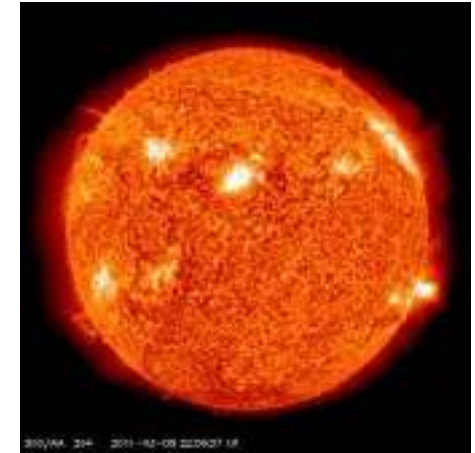
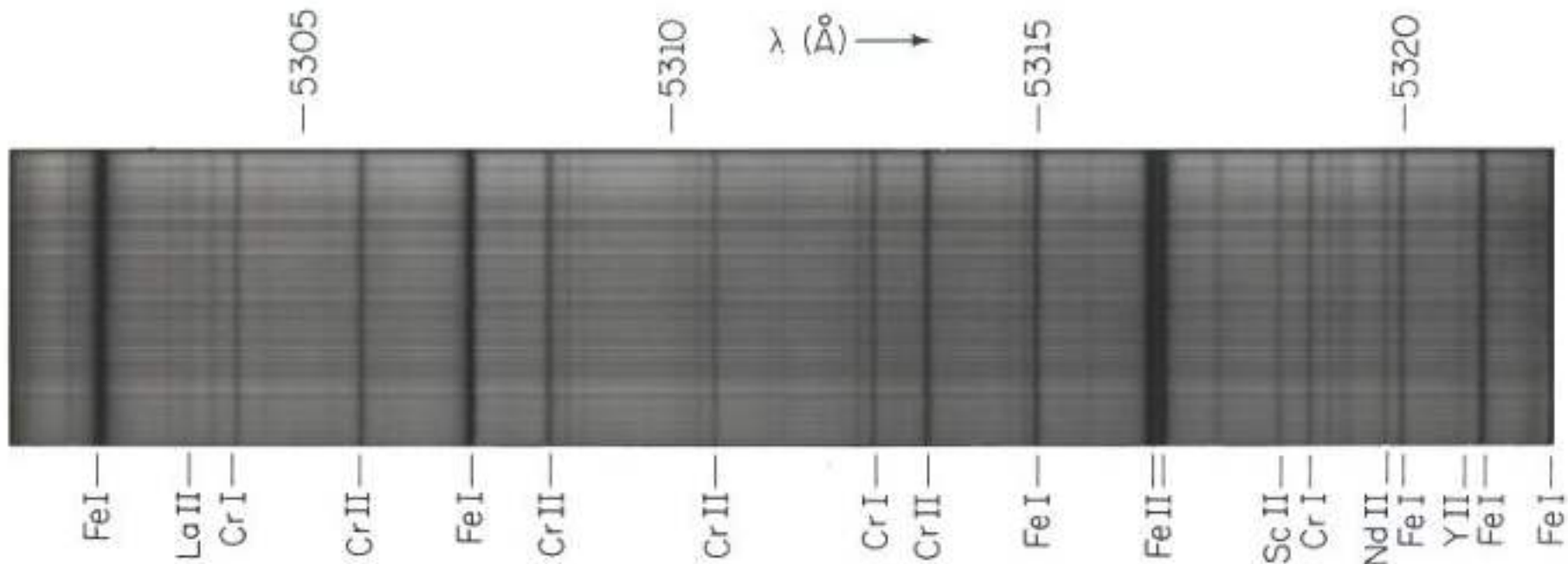


Figure 30.5 The Fraunhofer dark lines in the visible part of the solar spectrum. Only a few of the most prominent lines are represented here.

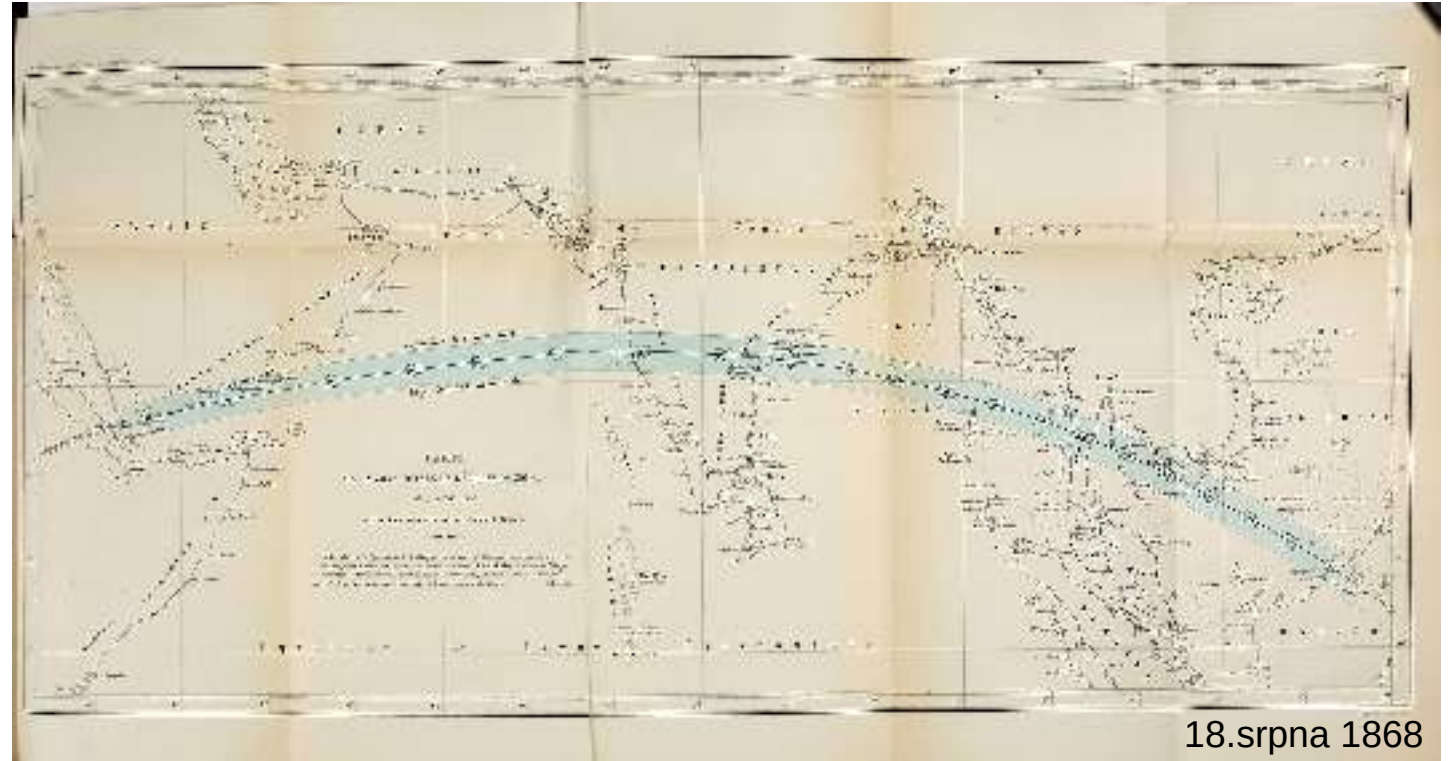


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

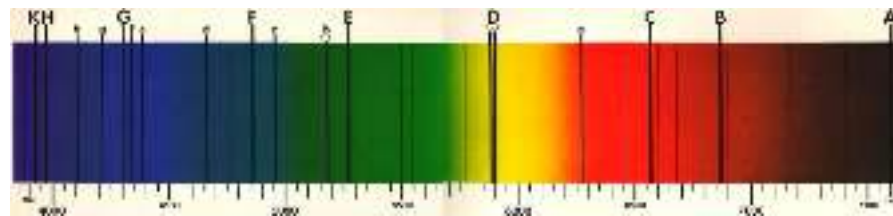
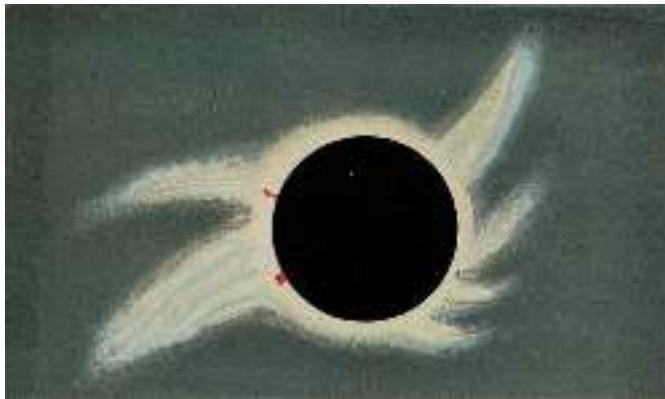
sluneční spektrum



Pierre Jules César Janssen
(1824-1907)



18.srpna 1868



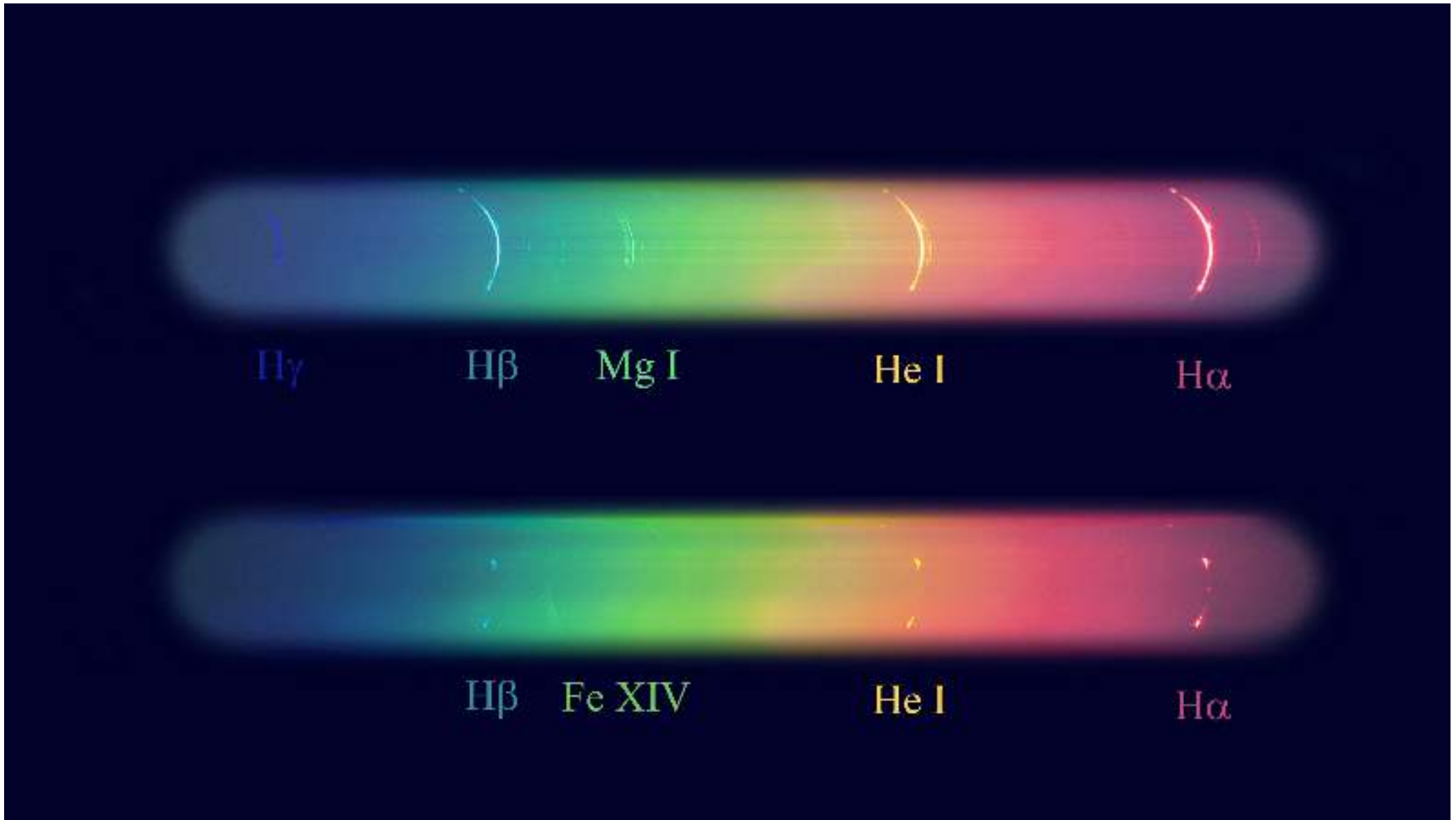
587.49nm



Joseph Norman Lockyer
(1836-1920)

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

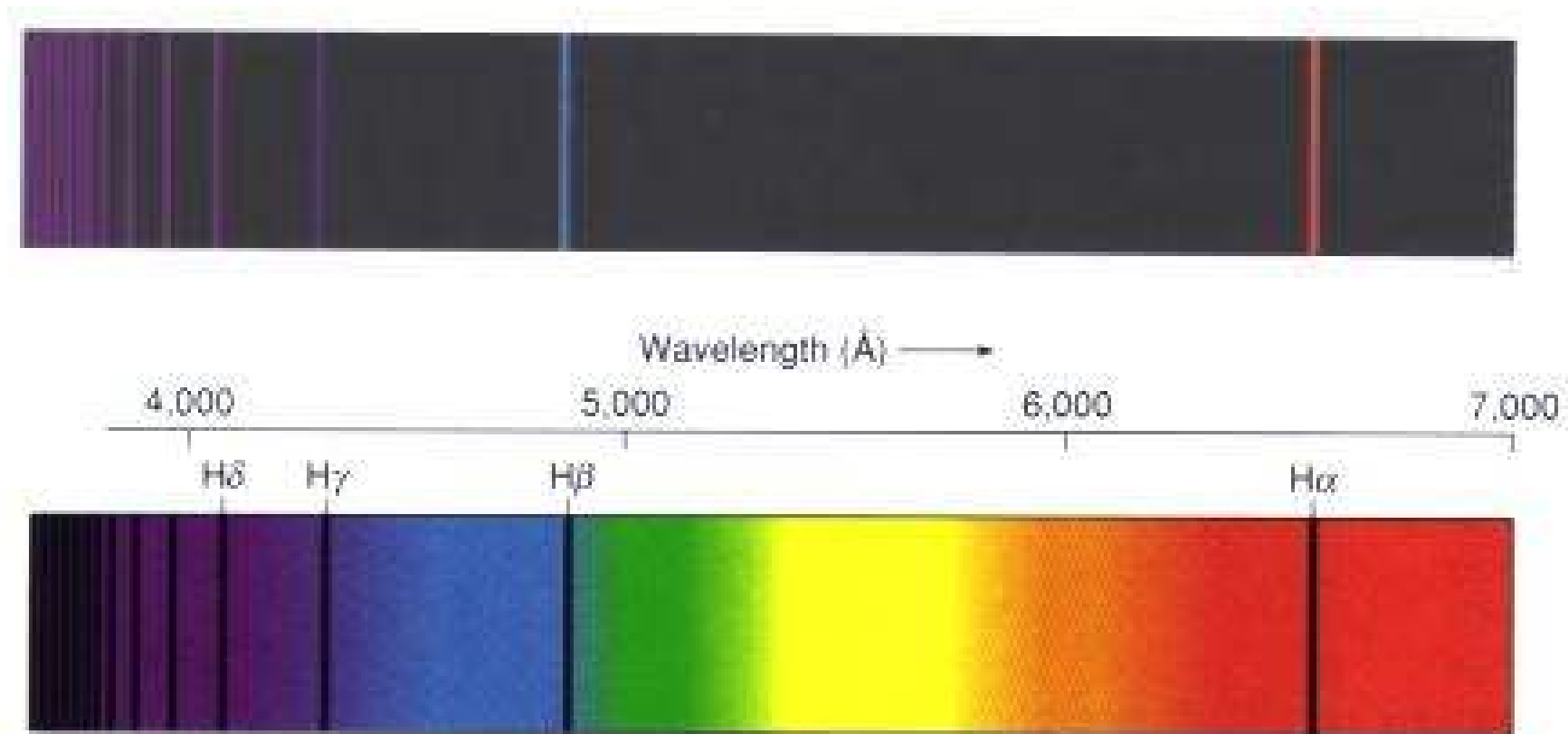
sluneční spektrum



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů

spektrum vodíku



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů

spektrum vodíku – empirický popis

viditelná oblast: 4 čáry

$$\begin{array}{cccc} H_\alpha & H_\beta & H_\gamma & H_\delta \\ & \diagdown & \diagdown & \diagdown \\ & & & \diagdown \\ n = & 3, & 4, & 5, 6 \end{array}$$

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

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?

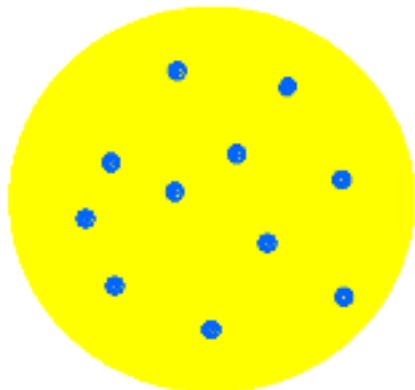


kladný a záporný (elektrony) náboj
radioaktivita, rozpady

2 základní modely (klasické)

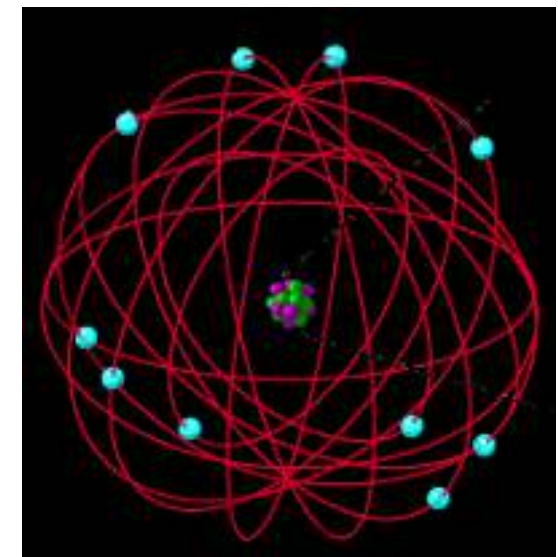
(J.J.) Thomsonův "Plum Puding" model

- 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

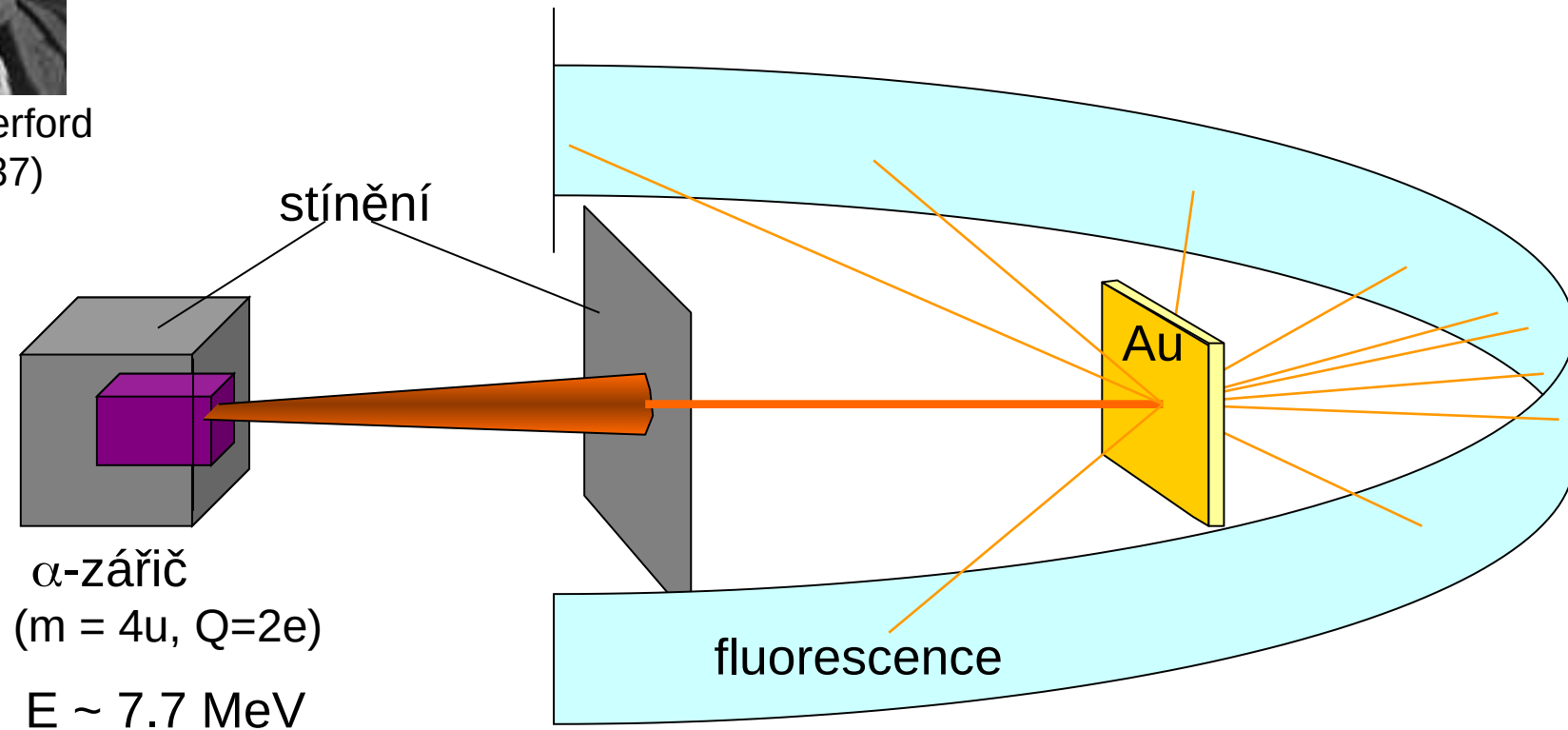


Nobelova cena za chemii 1908

Ernest Rutherford
(1871-1937)

Rutherfordův pokus

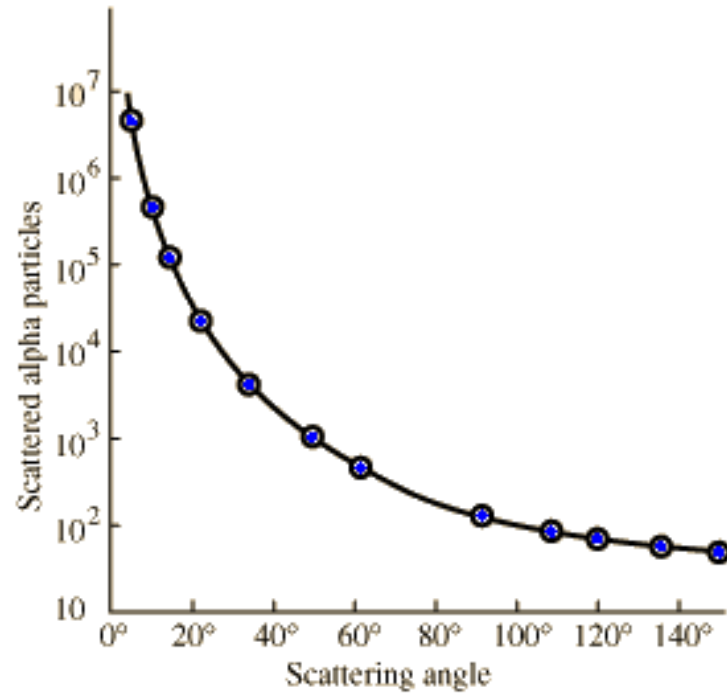
(Geiger, Marsden, 1910-1911)



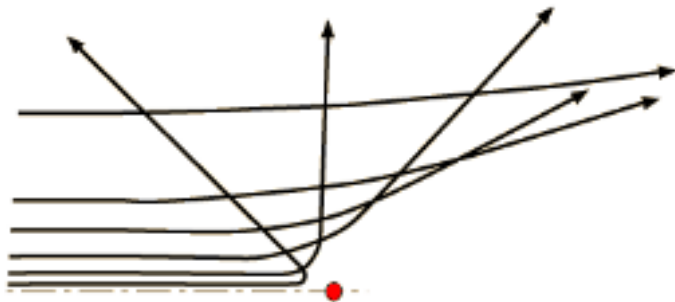
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

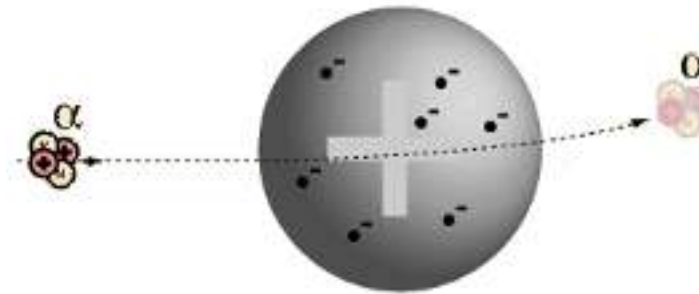
Rutherfordův pokus



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

$$M = Au$$

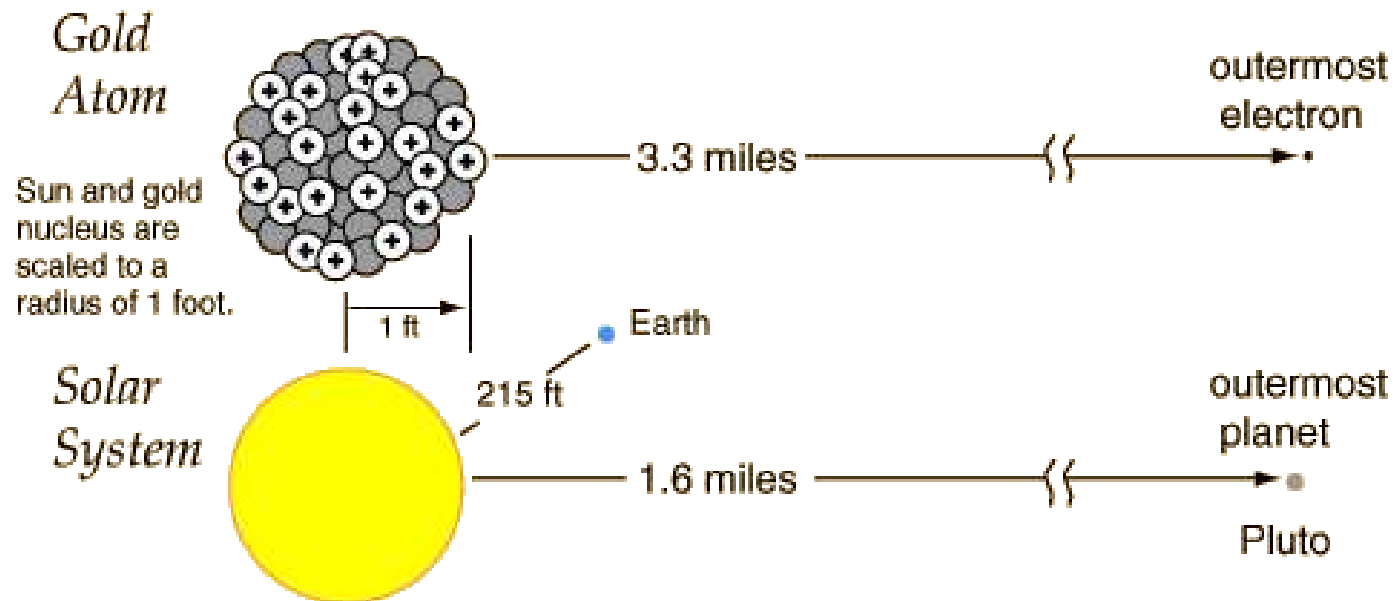
$$m_e$$

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

$$e < 0$$

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

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



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Rutherfordův planetární model

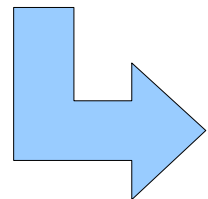
nedostatky modelu:

- 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)

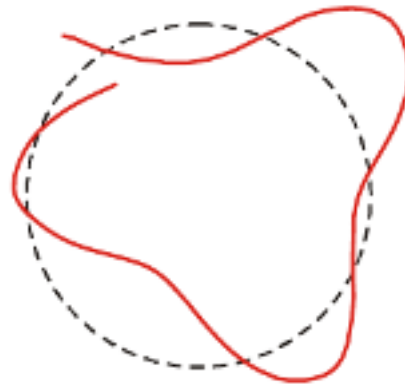
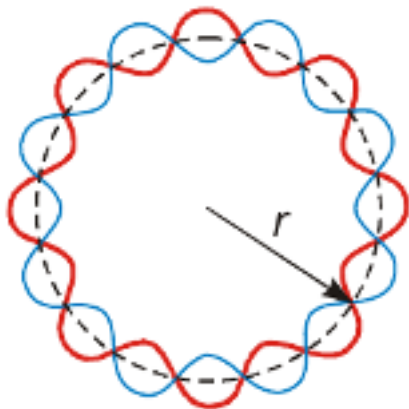
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

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

$$L_n = n\hbar$$

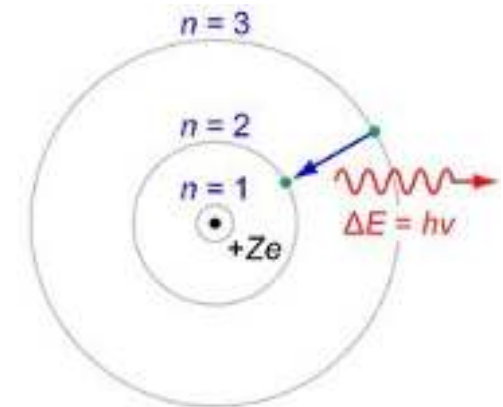
- elektrony mohou přeskakovat mezi jednotlivými orbity – přeskoky jsou spojeny s vyzářením nebo s pohlcením fotonu



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

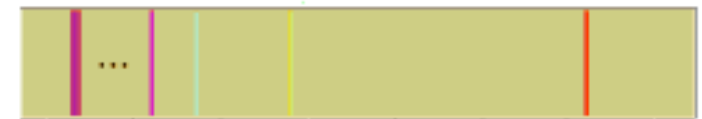
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{\hbar\omega}{2\pi\hbar c}$$

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

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

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

limita série H_δ H_γ H_β H_α



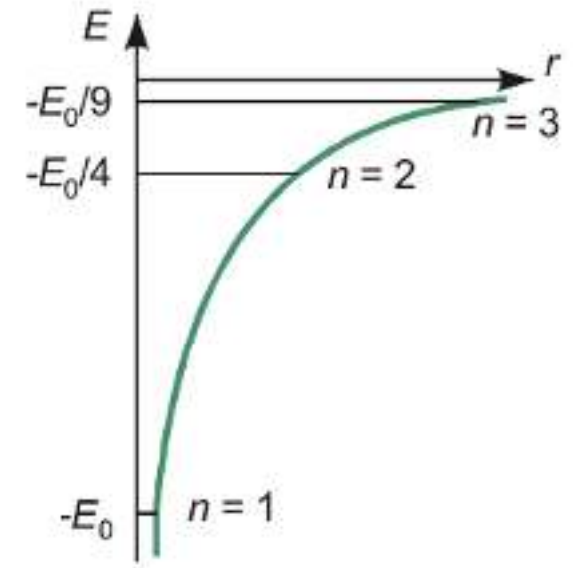
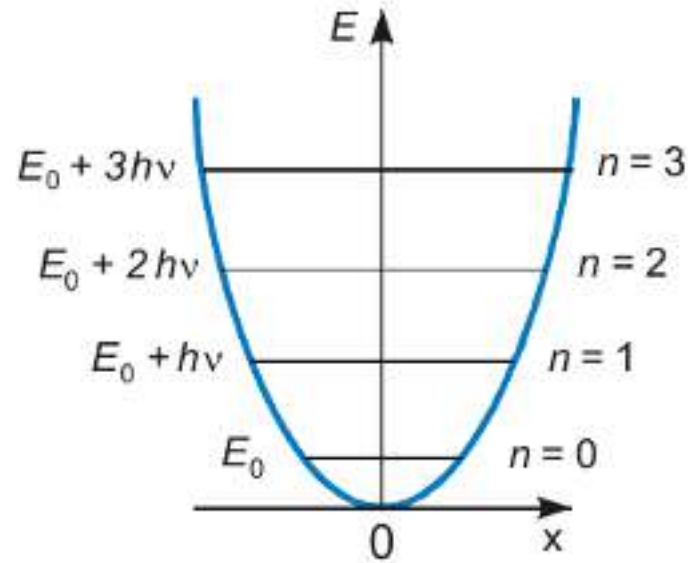
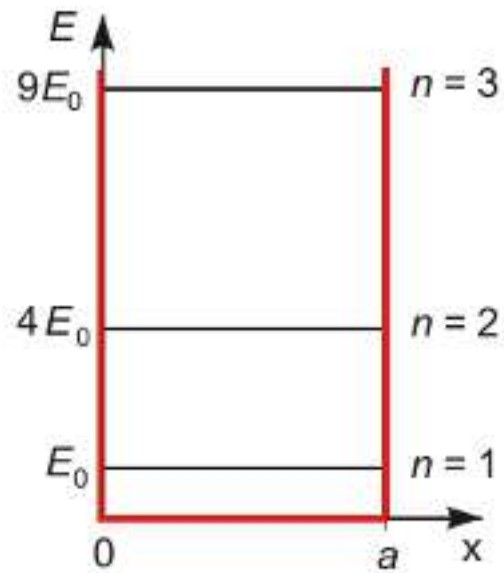
série čar

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

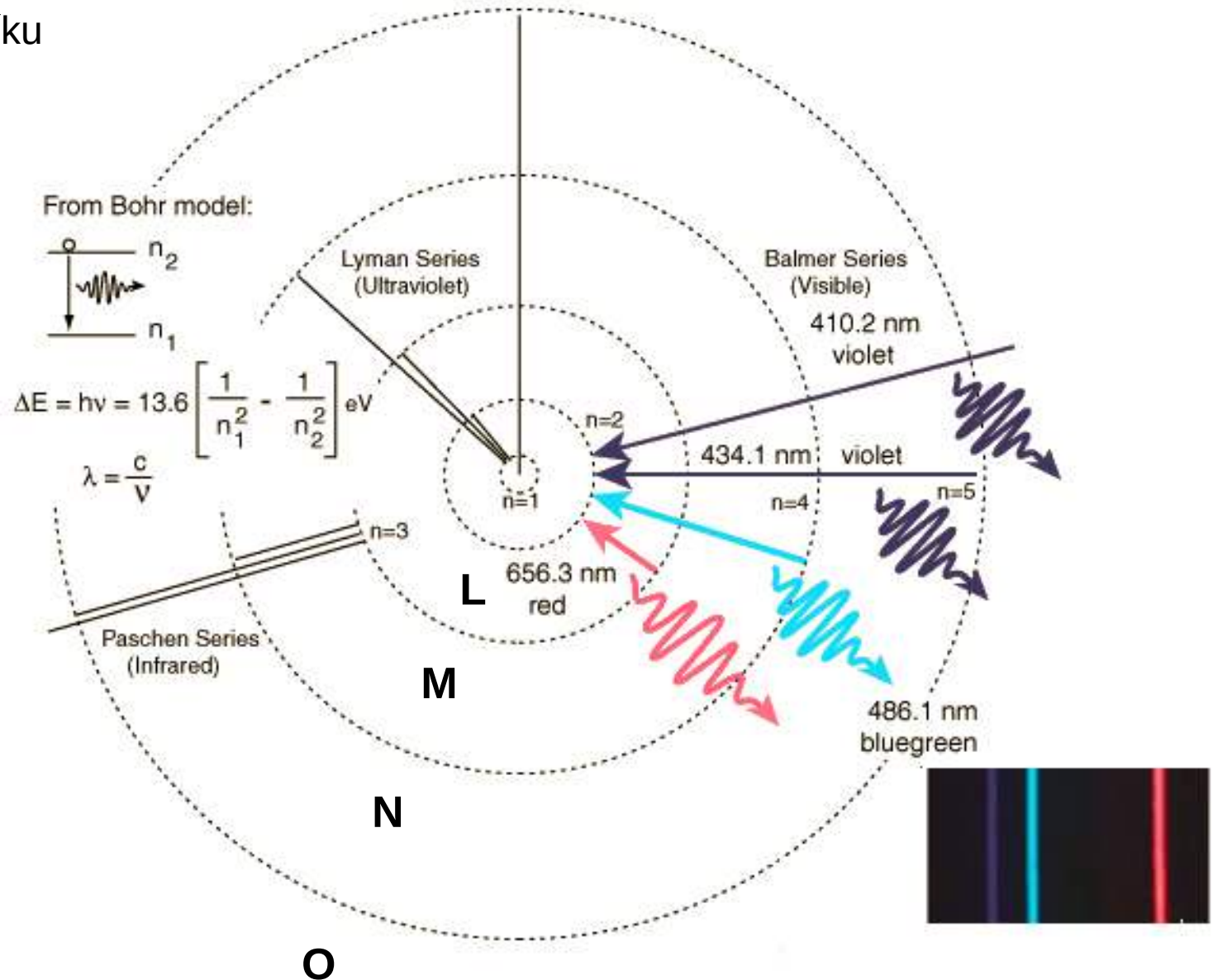
Bohrův model – atom vodíku



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

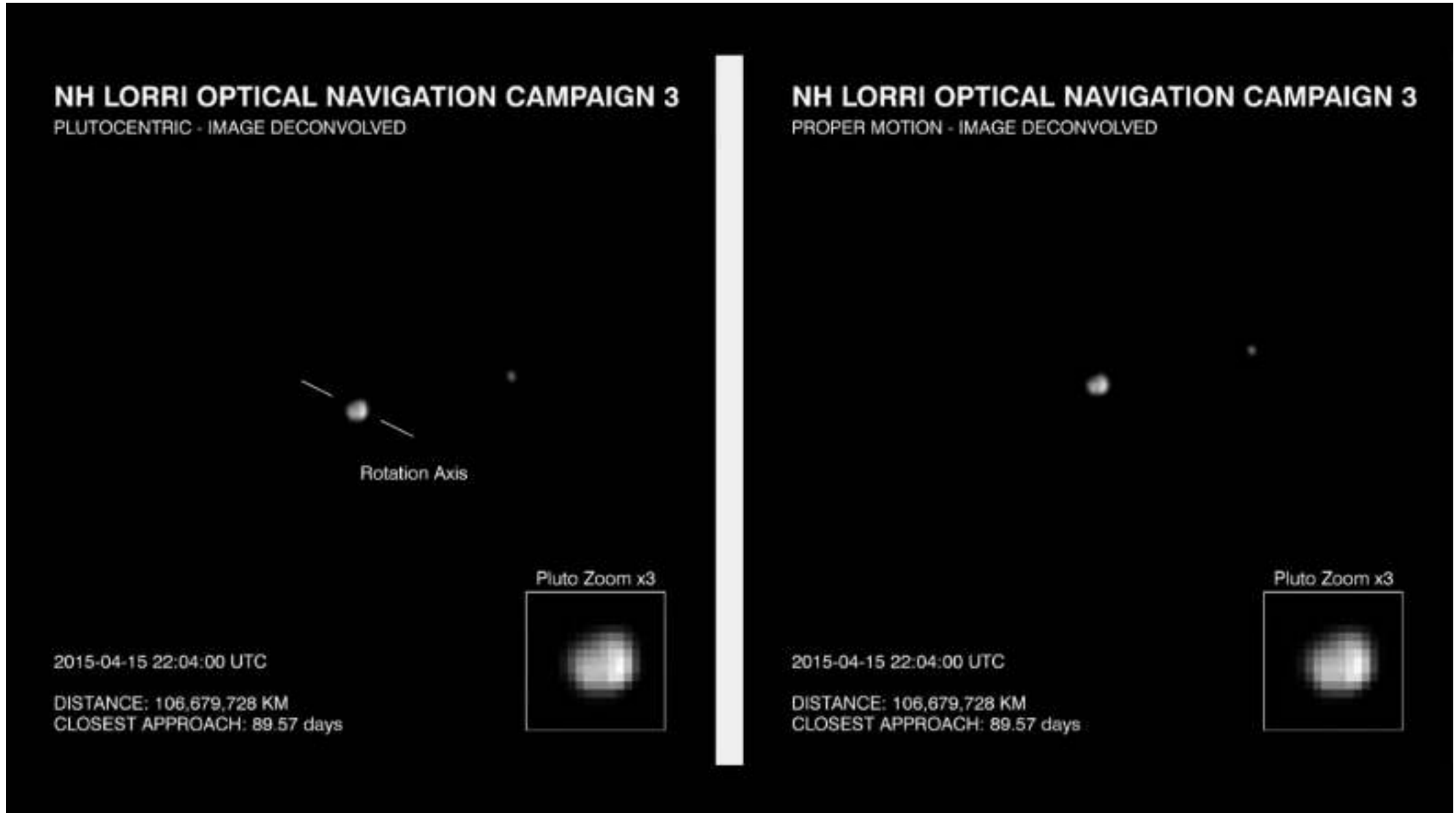
Bohrův model – atom vodíku



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů - spektra

Bohrův model – 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 **x** 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

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

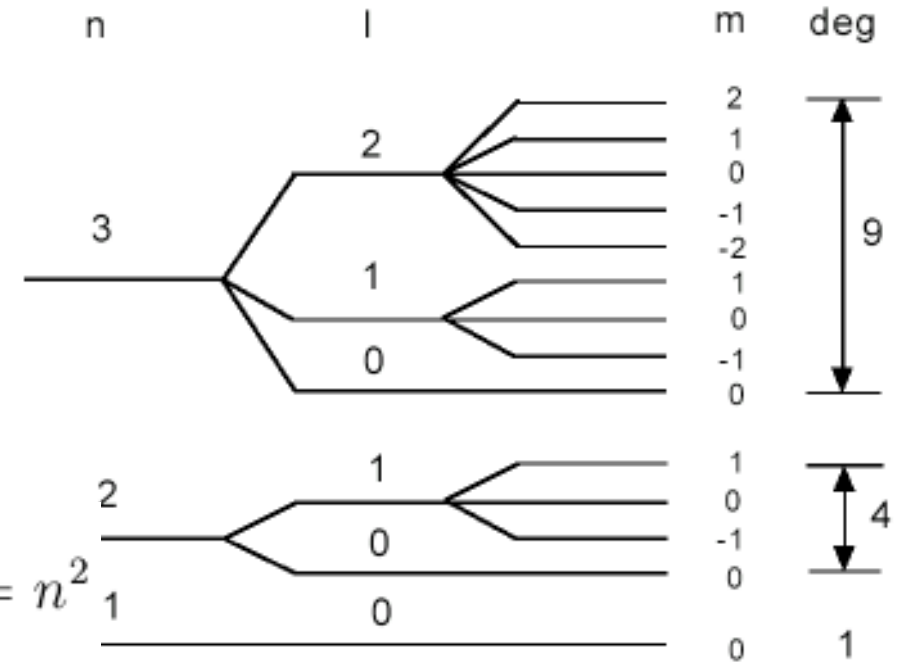
$$n_r = 0, 1, \dots$$

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

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

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

“náhodná” degenerace



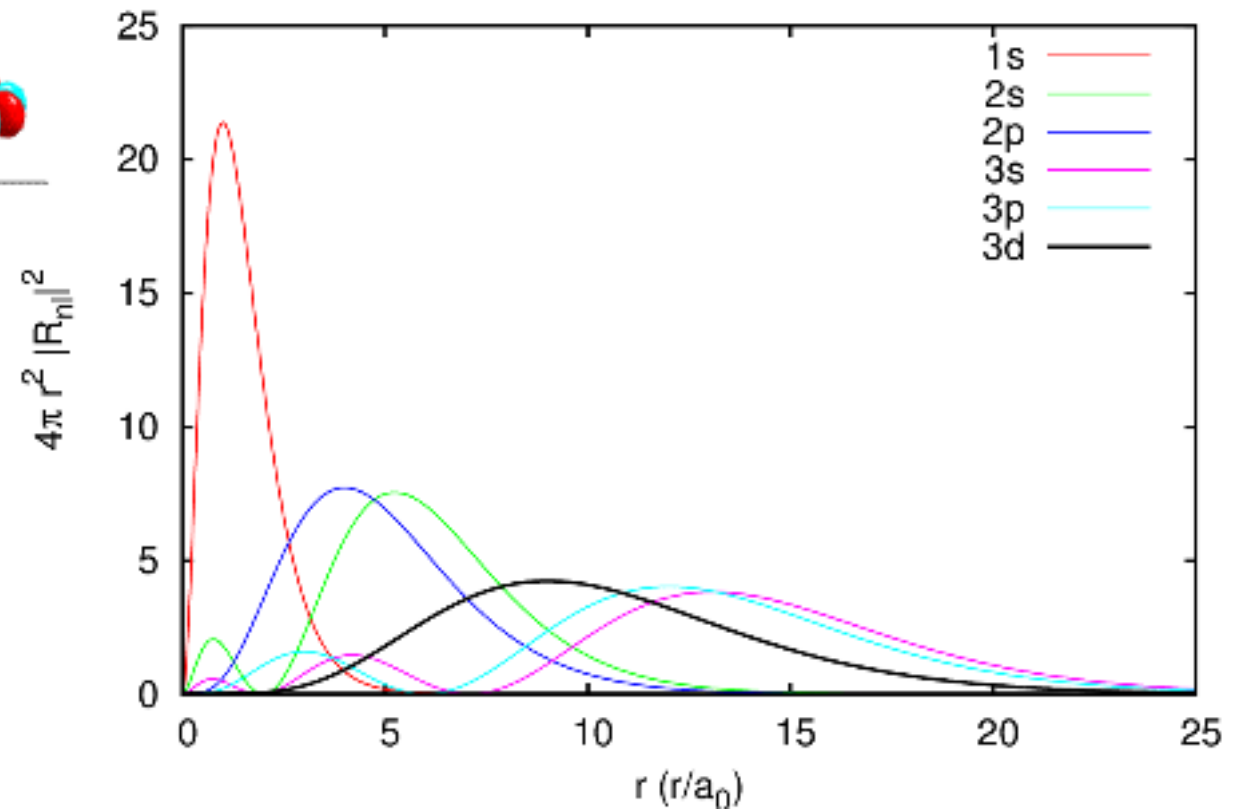
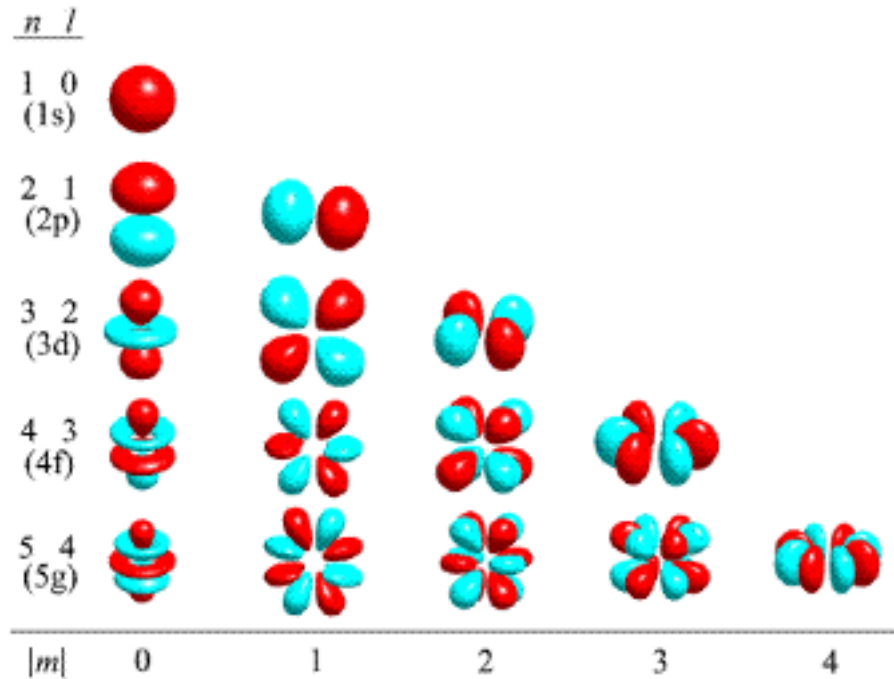
orbitaly: $\mathfrak{R}_{nl}(r) \quad |u_{nl}(r)|^2$... radiální hustota pravděpodobnosti (nalezení částice ve vzdálenosti r od počátku)

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

sharp principal difuse fundamental

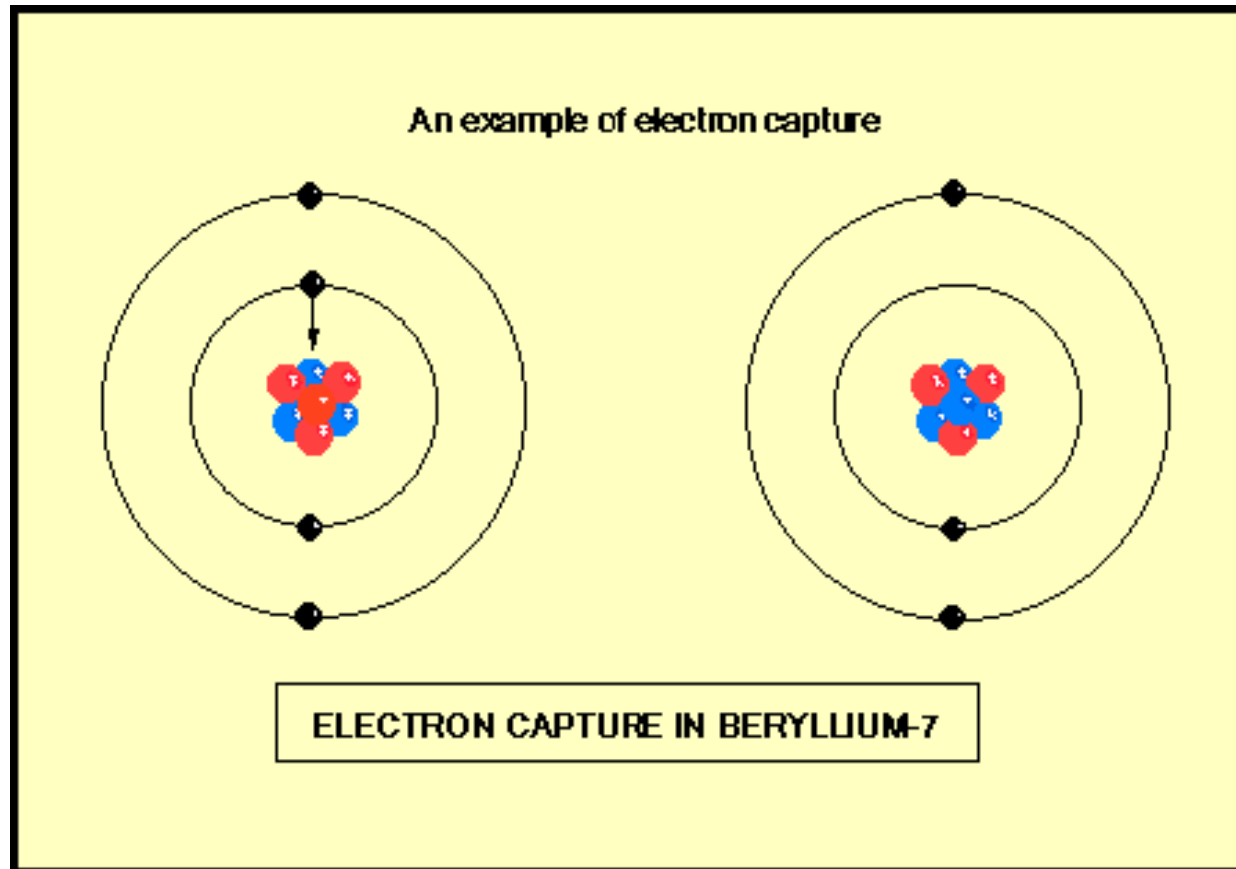
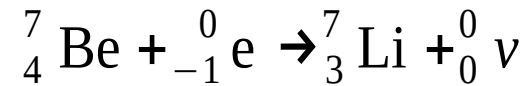
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

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 $n l m$

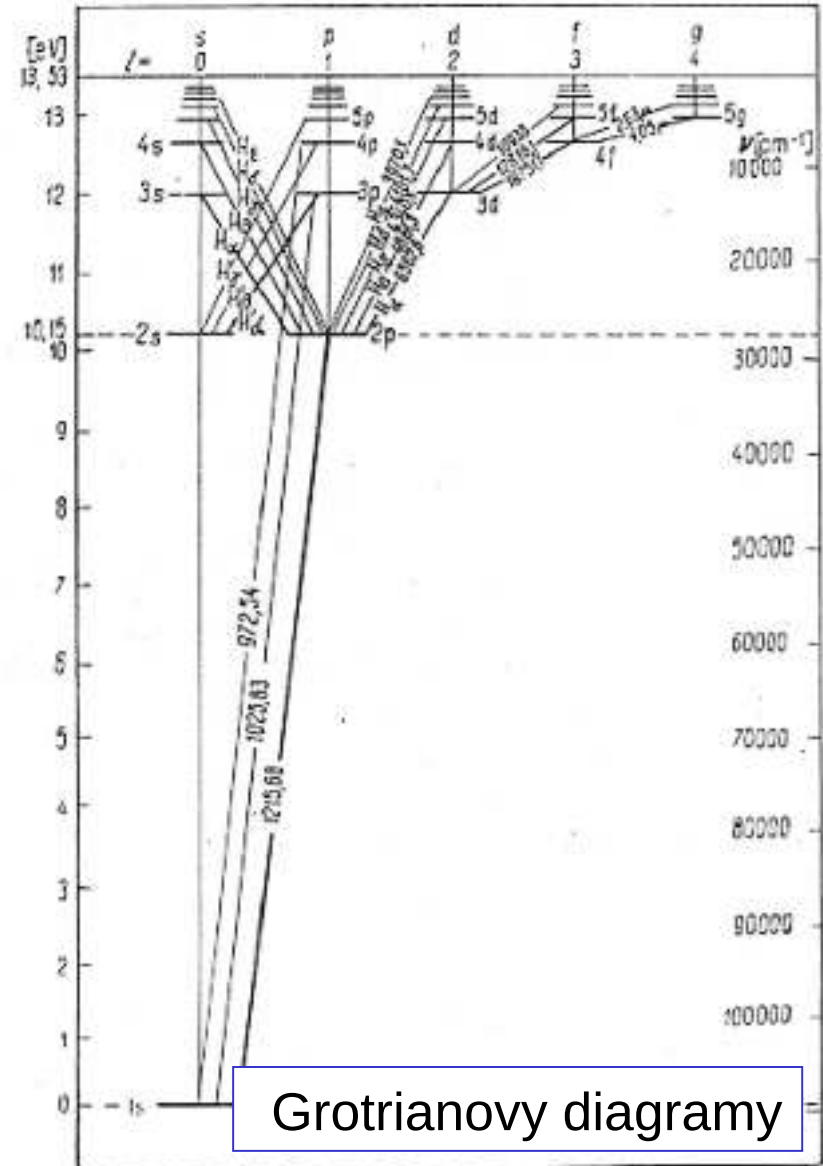
stav j $n' l' m'$

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:

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

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

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



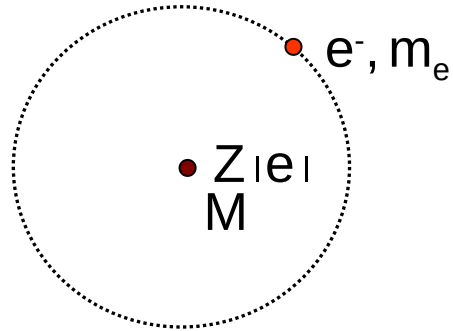
skoky)

$$\Theta_{lm} \Theta_{l'm'}^* \int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_m \Phi_{m'}^*$$



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)

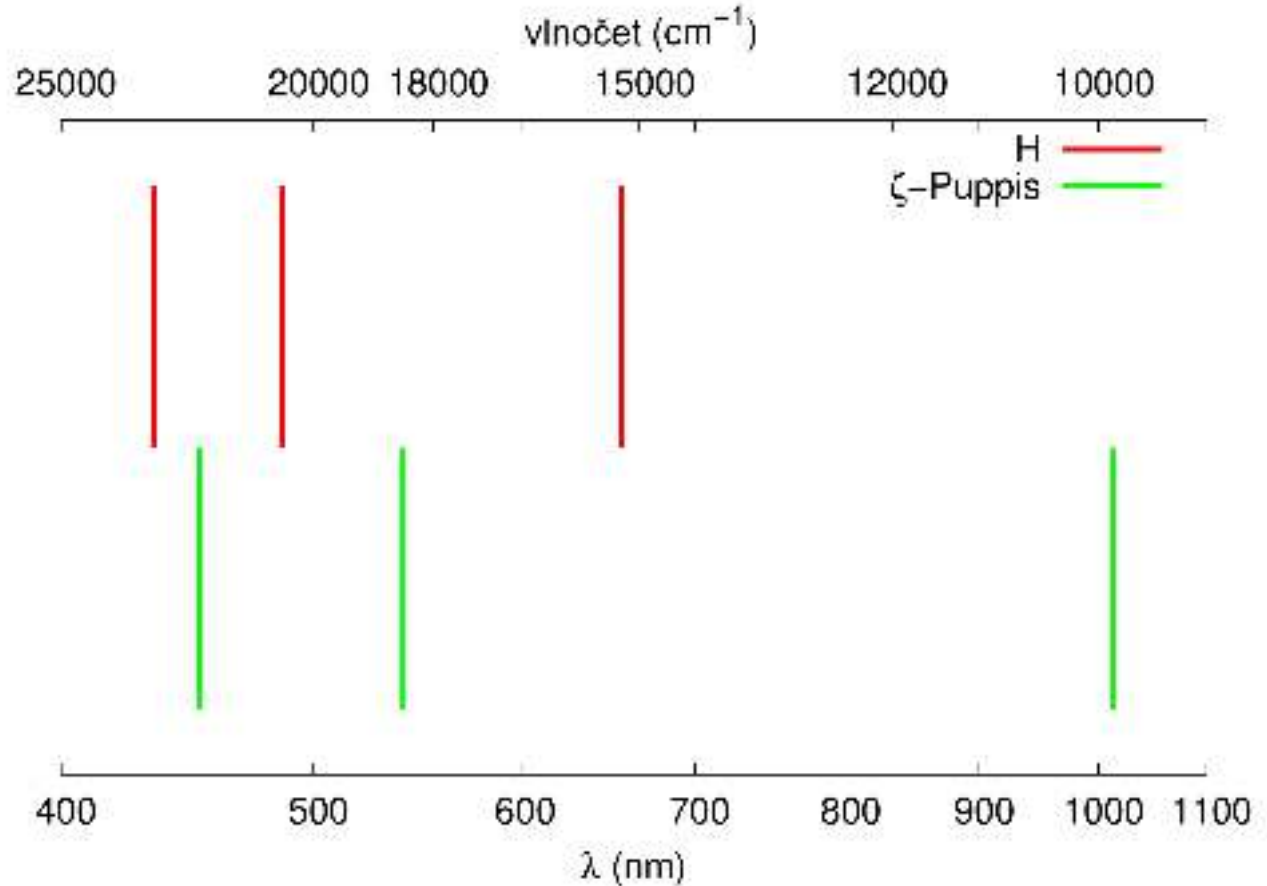


Edward Charles Pickering
(1846-1919)

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

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

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



N.Bohr: substituce $l = 2m$

1896

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

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

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

jedno e⁻ H

$$H\Psi = E\Psi$$

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

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

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \varrho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$H^{1e}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

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

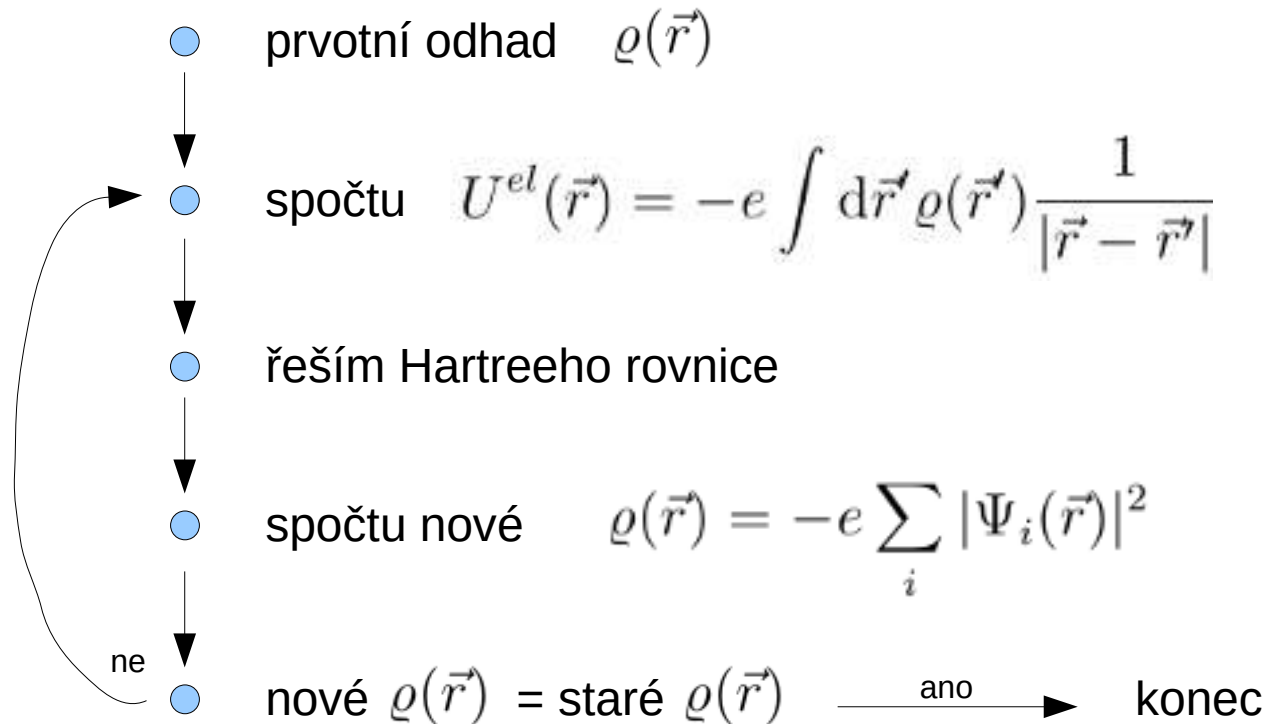
Hartreeho rovnice

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

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**

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

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

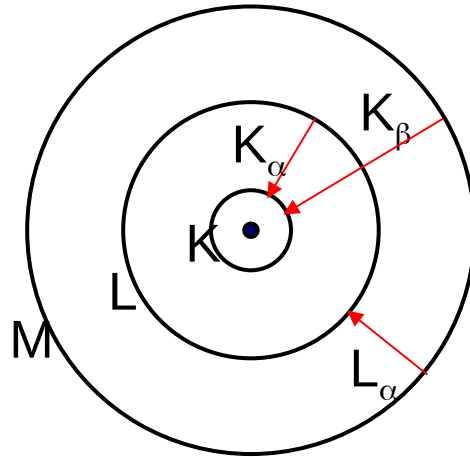
H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F				Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl				Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub									
			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)

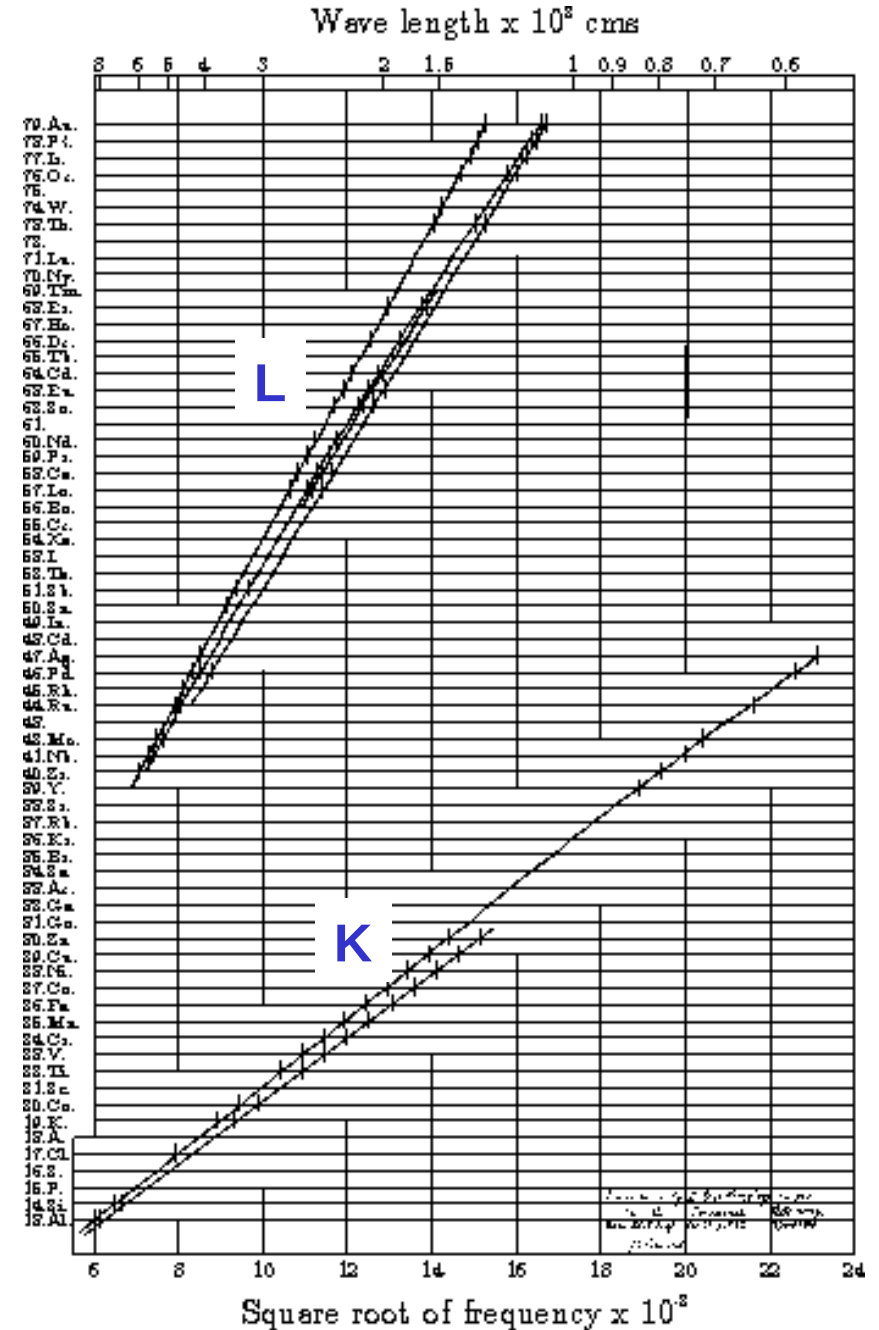


úměra atomovému číslu Z
(uspořádání v periodické tabulce)

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

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

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

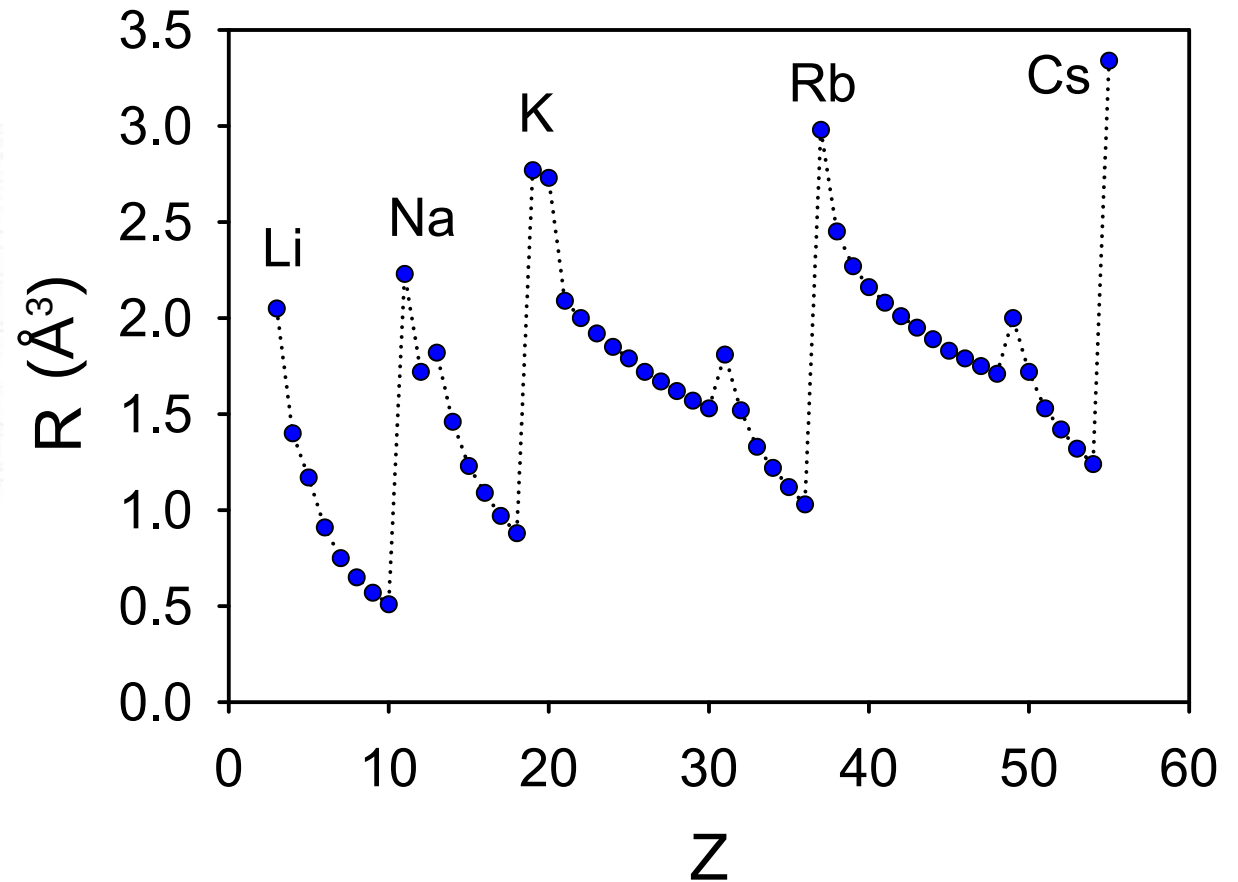


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

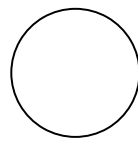
Elektronová struktura atomů – atomový poloměr

(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	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	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⁺



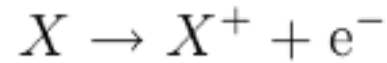
Cl



Cl⁻

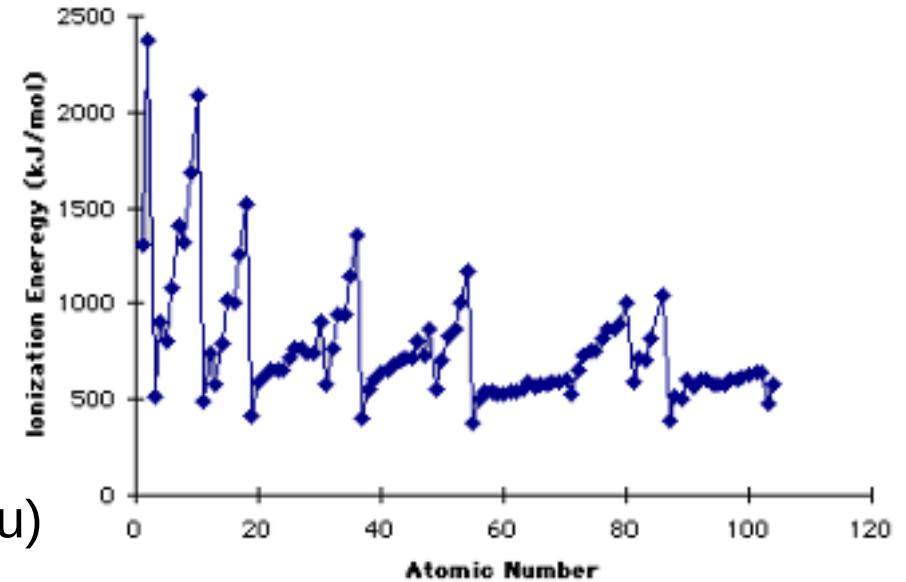
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura atomů – ionizační potenciál (energie):

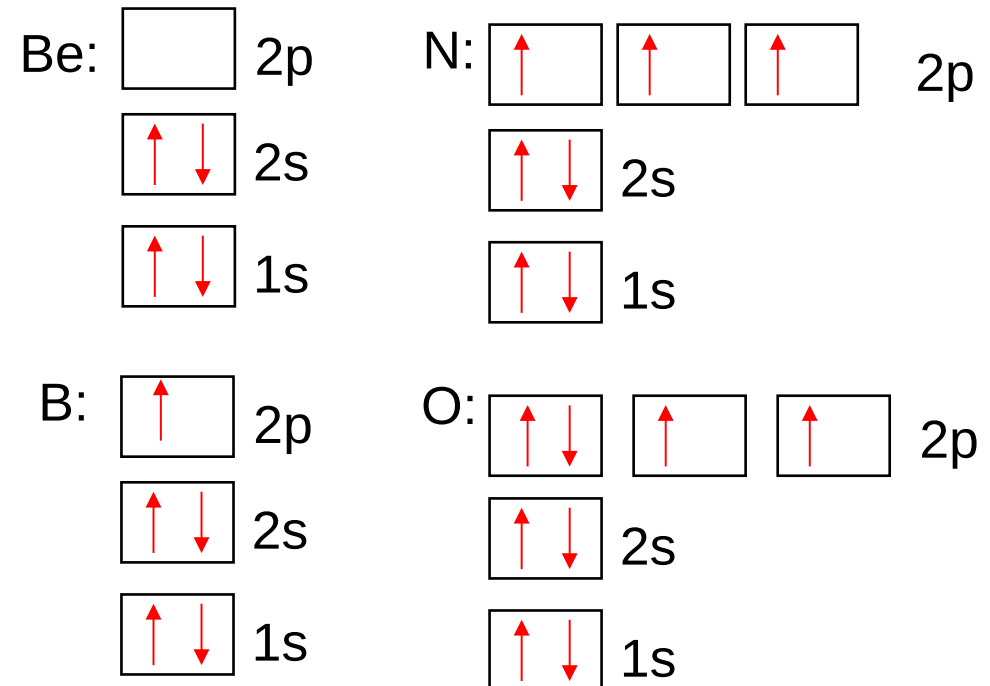
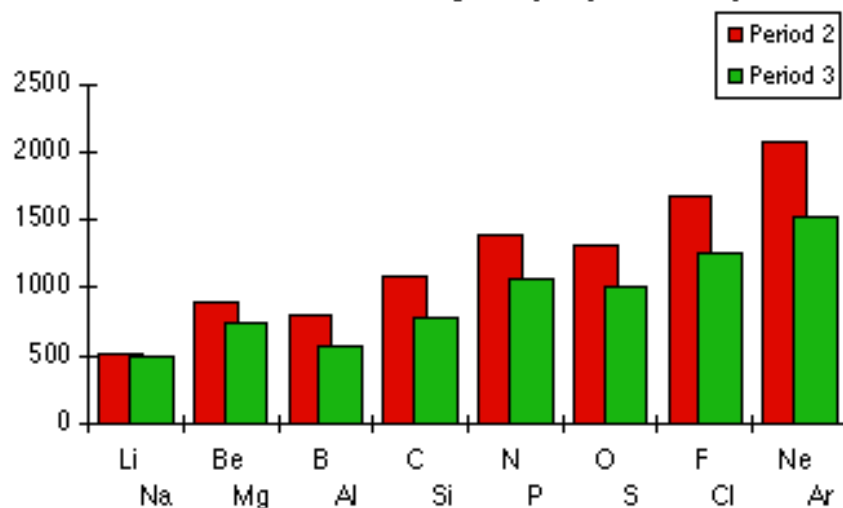


vliv:

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

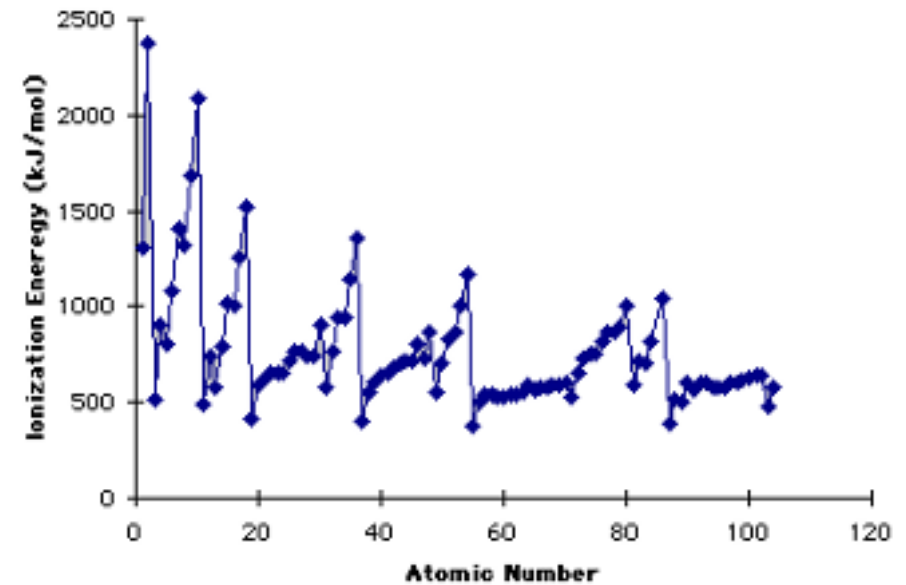
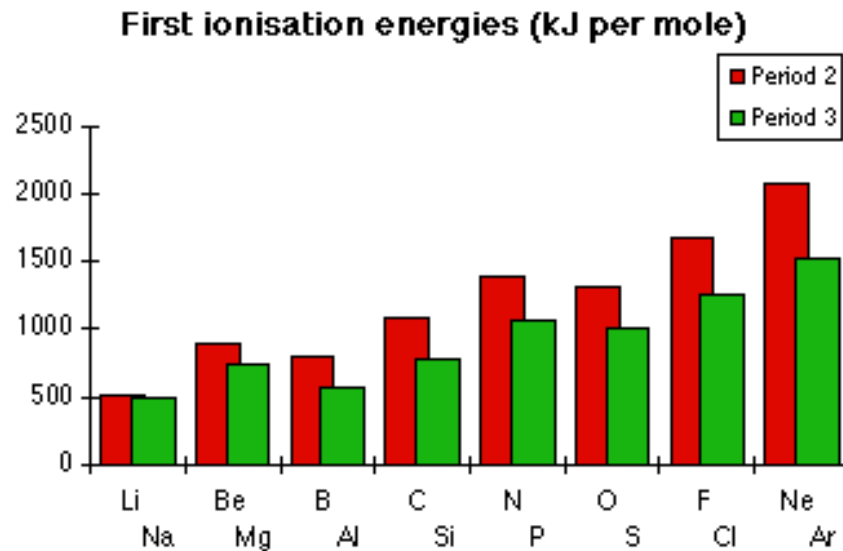


First ionisation energies (kJ per mole)



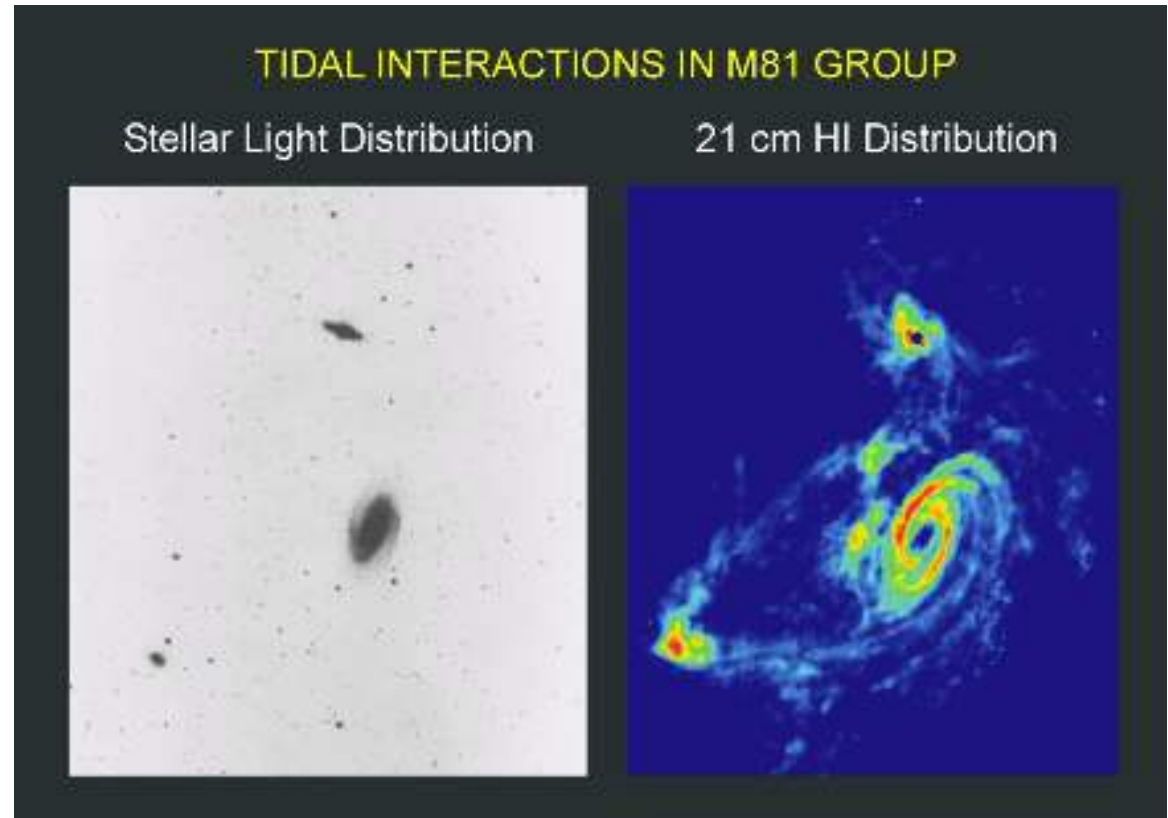
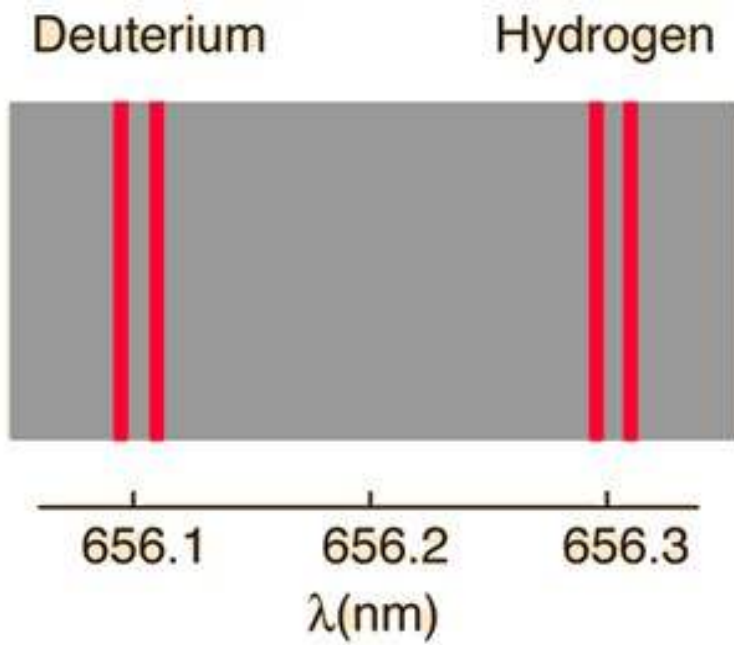
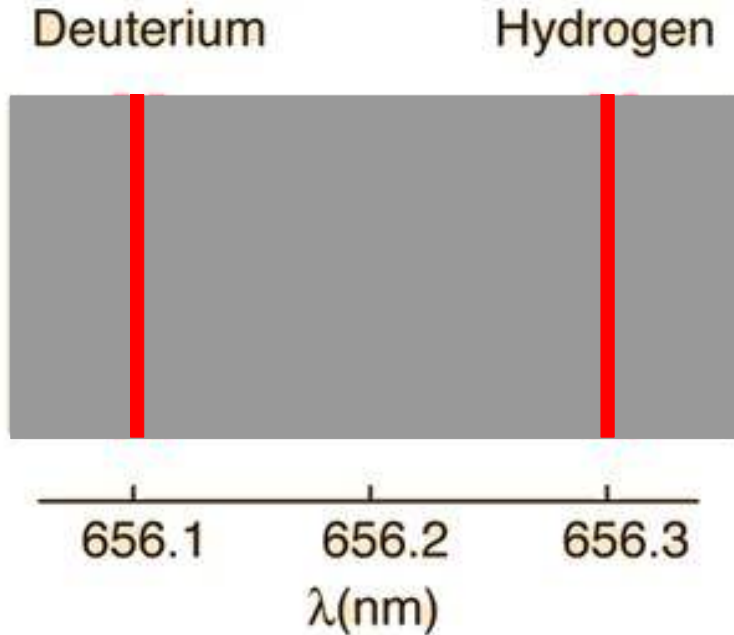
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

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

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



$\lambda=21 \text{ cm}$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Michael Faraday
(1871-1867)



28 JANU. 1862.

When the flame was between the poles—the making of the Magnet did not change its form or direction—and there was no appearance of change in the lines when magnet made or broken.

Used Chlo. sodium on the platinum wire—still there was no appearance of change in the luminous lines in any way by the magnetism.

Poles $\frac{1}{3}$ of inch apart. No magnetic effect either with or without the Sodium.

Used Chloride *barium*—no effect.

Chloride Strontium—no effect.

Lithia—nothing.

12 MARCH 1862.

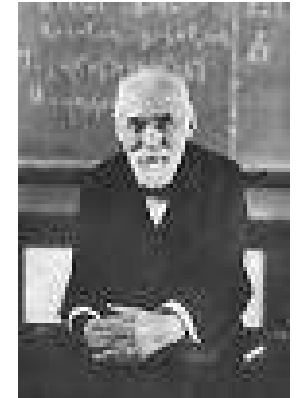
poles, i.e. in the magnetic axis or line of magnetic force. Then the Electro magnet was excited and rendered neutral; but not the slightest effect on the polarized or unpolarized ray was observed.

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Zeemanův jev - rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli (1896)



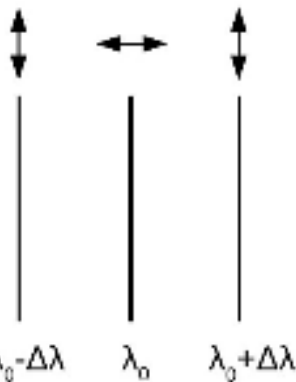
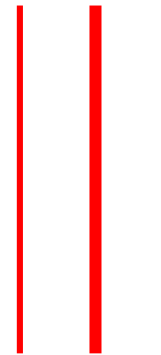
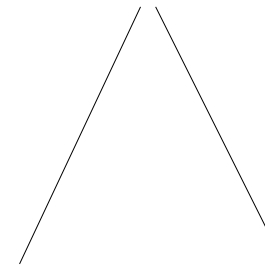
Pieter Zeeman
(1865 - 1943)



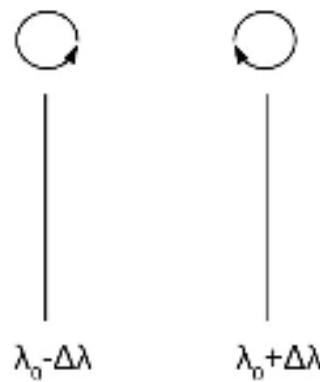
Hendrik Antoon Lorentz
(1853 - 1928)

B=0

B≠0



pozorování kolmo na směr B



pozorování podél směru B

$$\Delta\lambda = \frac{q}{m} \frac{\lambda_0^2}{4\pi c} B$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Zeemanův jev - rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli (1896)

normální Zeemanův jev

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

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



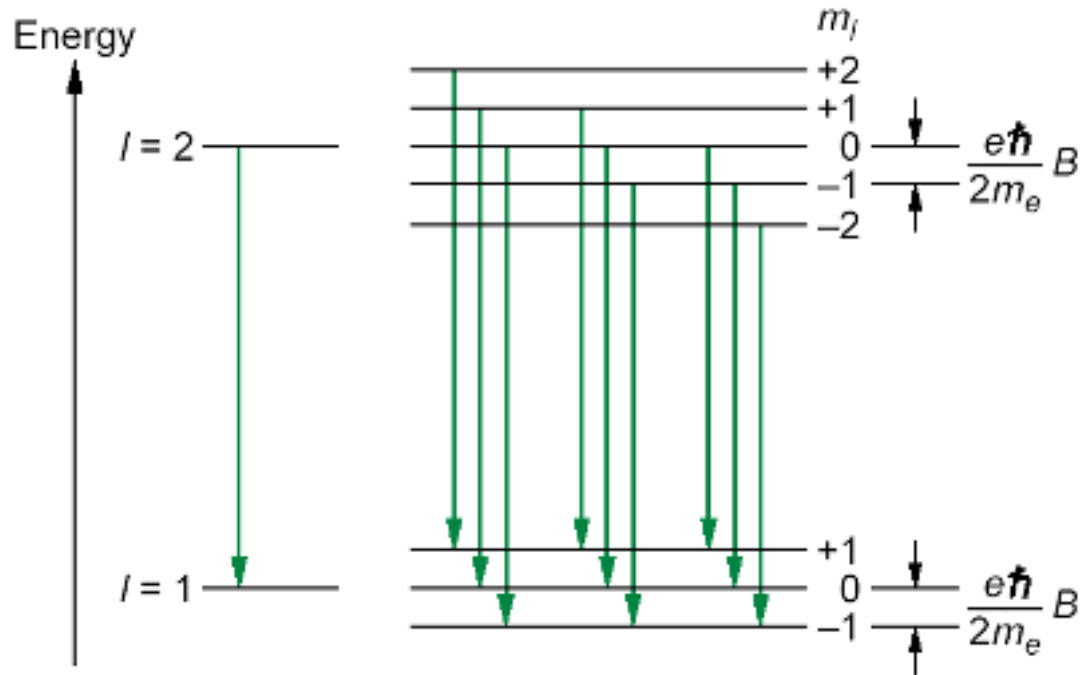
$$\Delta U = \begin{aligned} &\Delta U_0 \\ &\Delta U_0 + \mu B \\ &\Delta U_0 - \mu B \end{aligned}$$



$B = 0$



$B \neq 0$



Pieter Zeeman
(1865 - 1943)

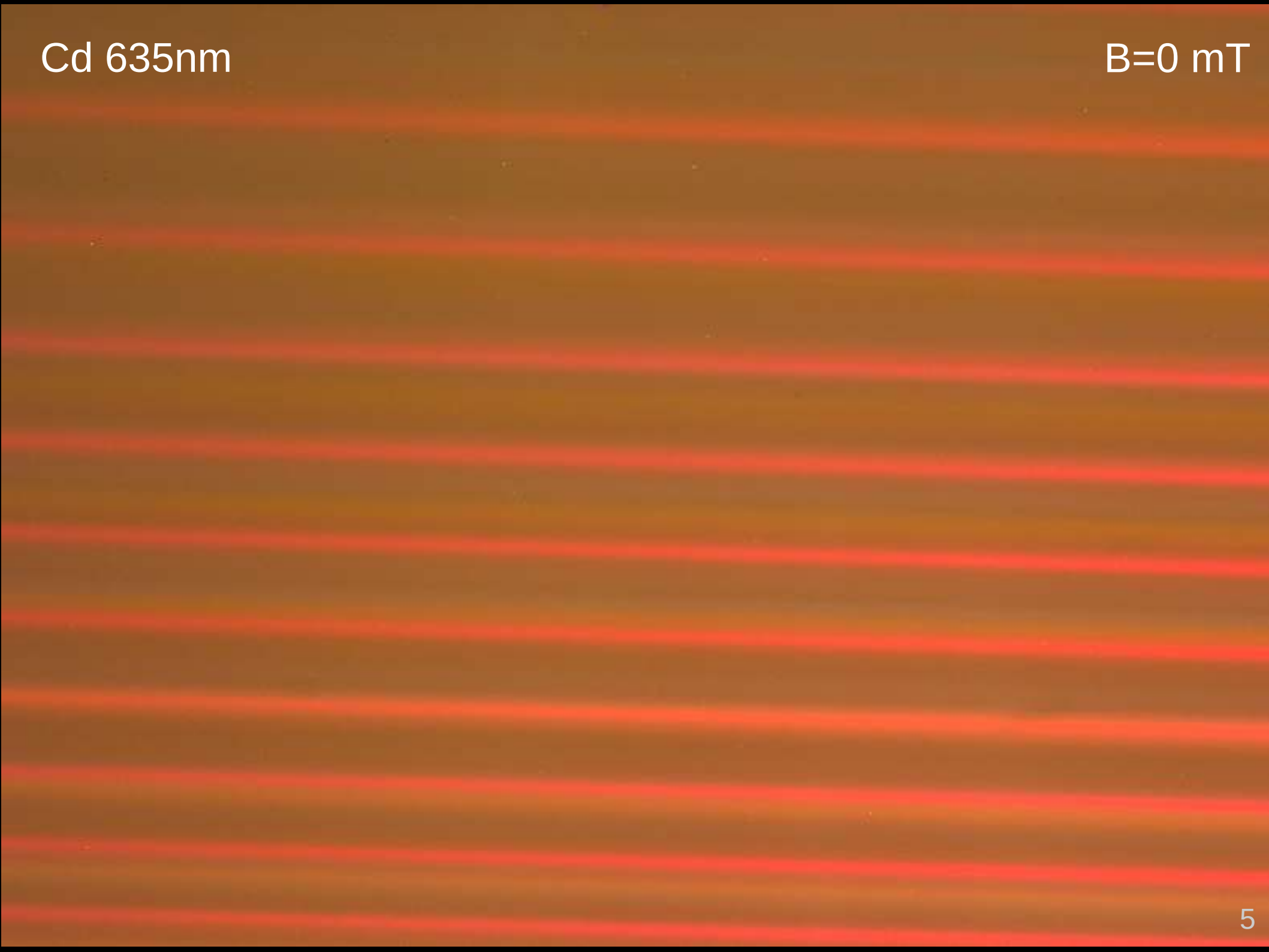
Cd 635nm

$B=0$ mT

pozorujeme ve směru kolmém na B

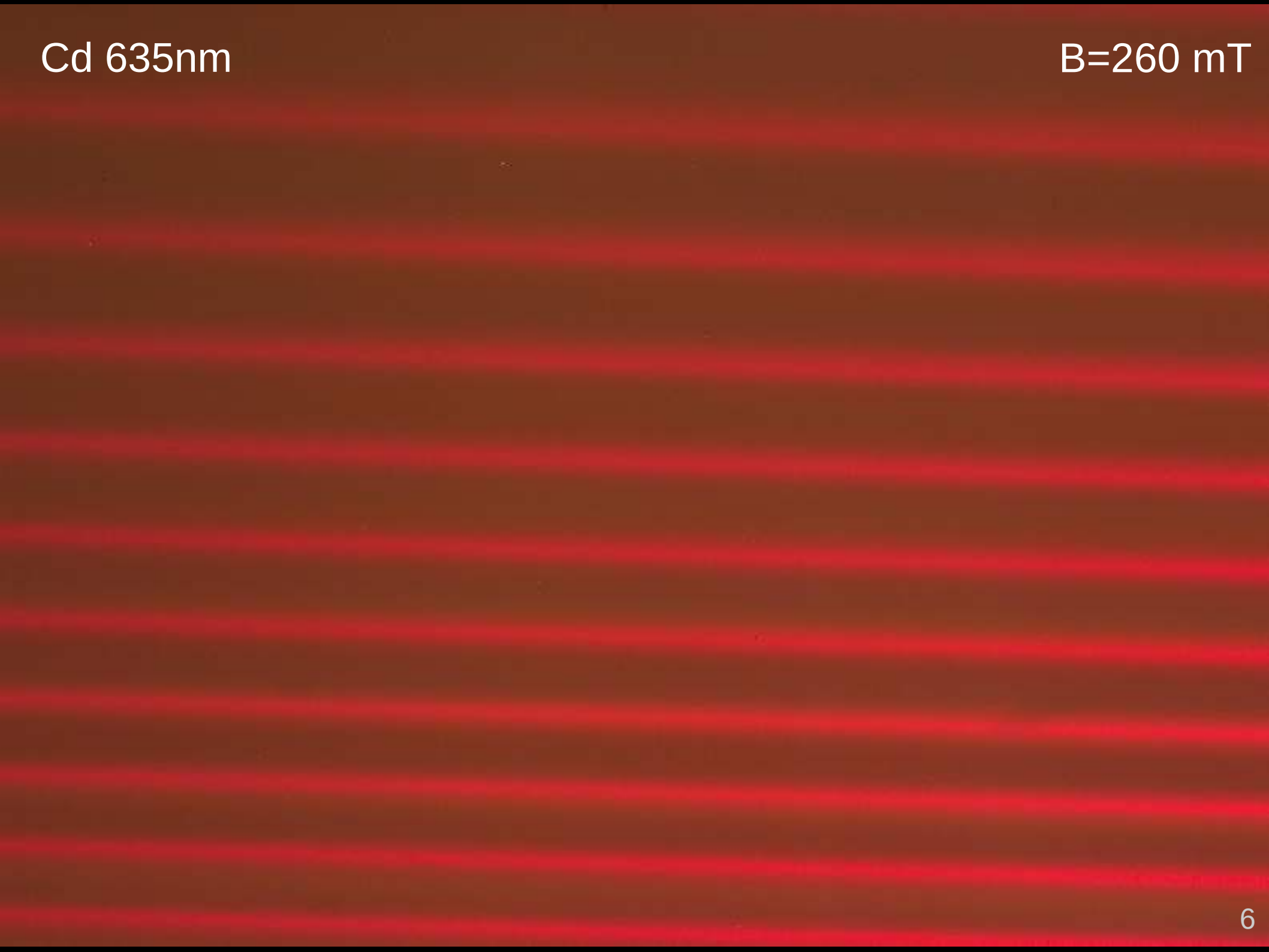
Cd 635nm

B=0 mT



Cd 635nm

B=260 mT



Cd 635nm

B=357 mT



Cd 635nm

B=450 mT



Cd 635nm

B=540 mT



Cd 635nm

B=635 mT



Cd 635nm

B=720 mT



Cd 635nm

B=790 mT



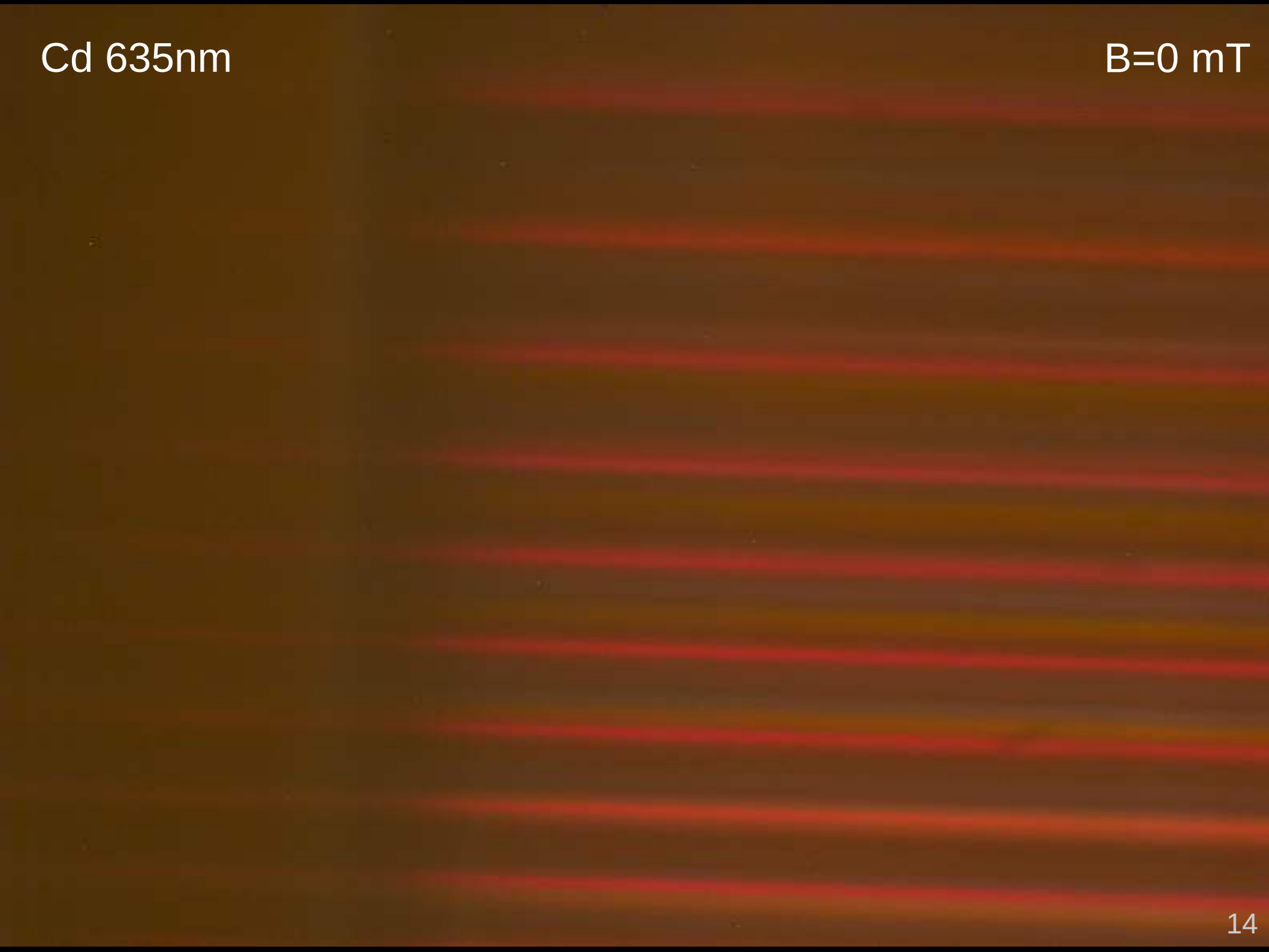
Cd 635nm

B=0 mT

pozorujeme ve směru podél B

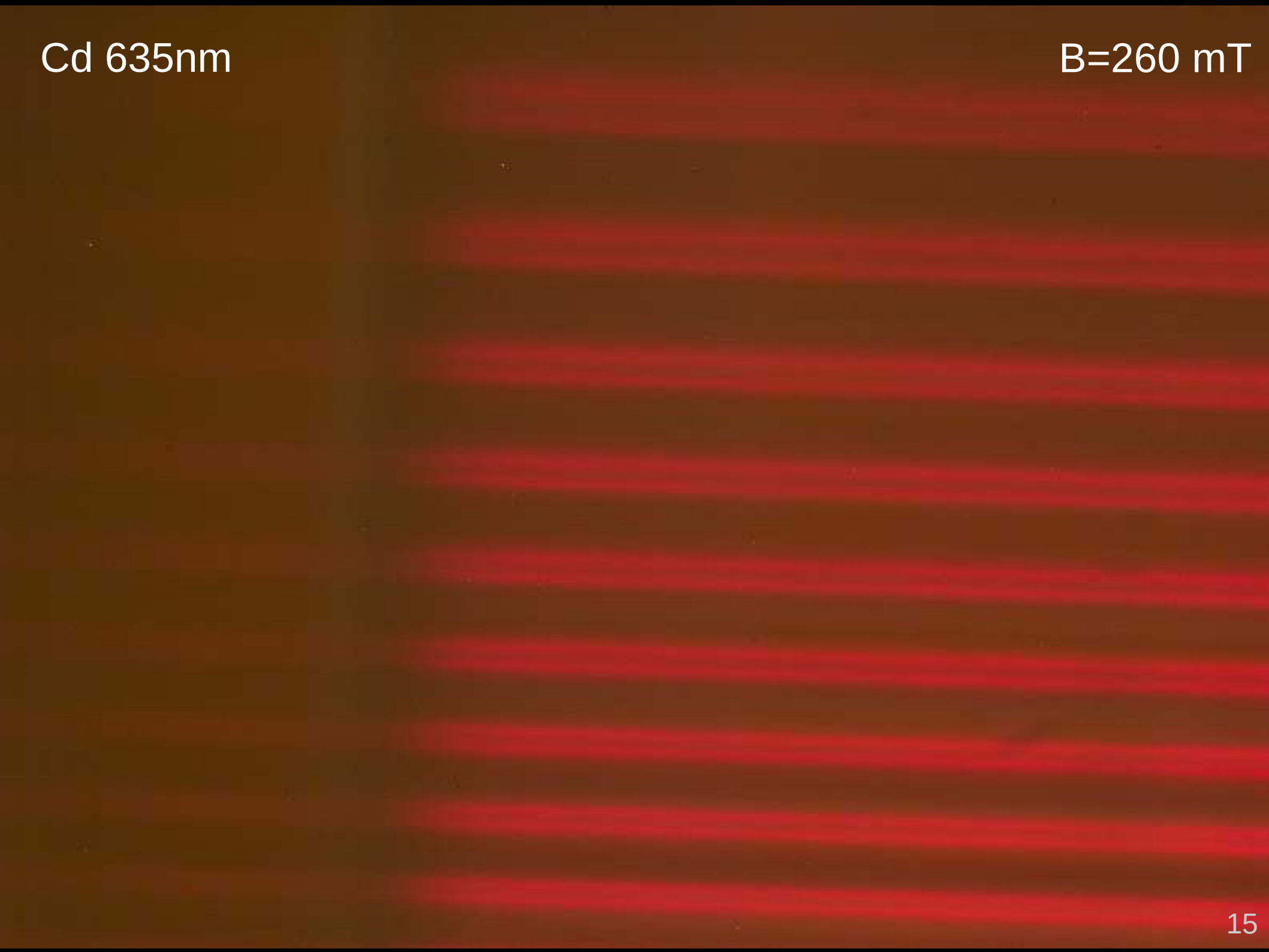
Cd 635nm

B=0 mT



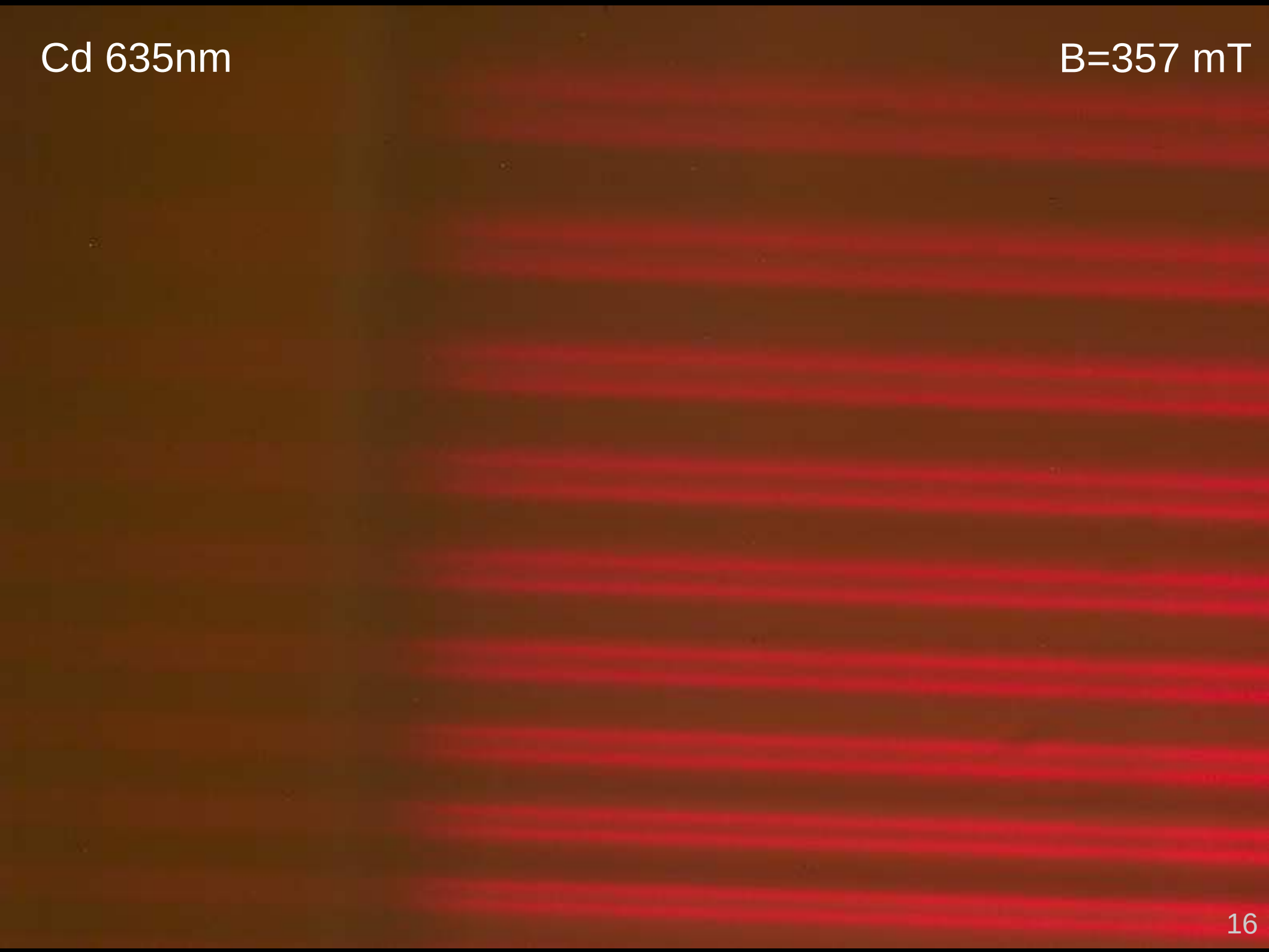
Cd 635nm

B=260 mT



Cd 635nm

B=357 mT



Cd 635nm

B=450 mT

Cd 635nm

B=540 mT

Cd 635nm

B=635 mT

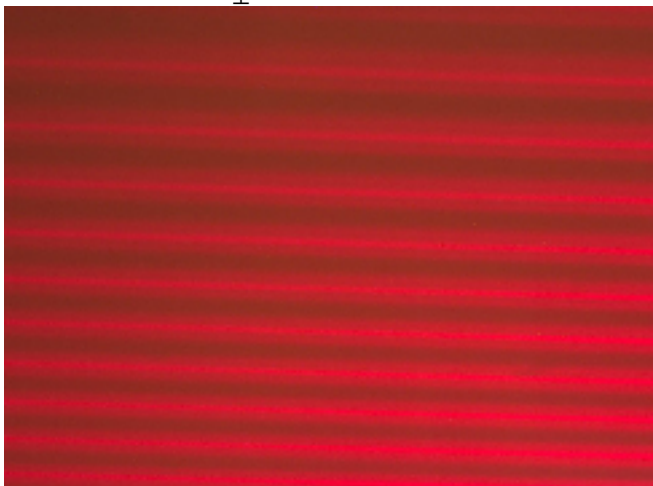
Cd 635nm

B=720 mT

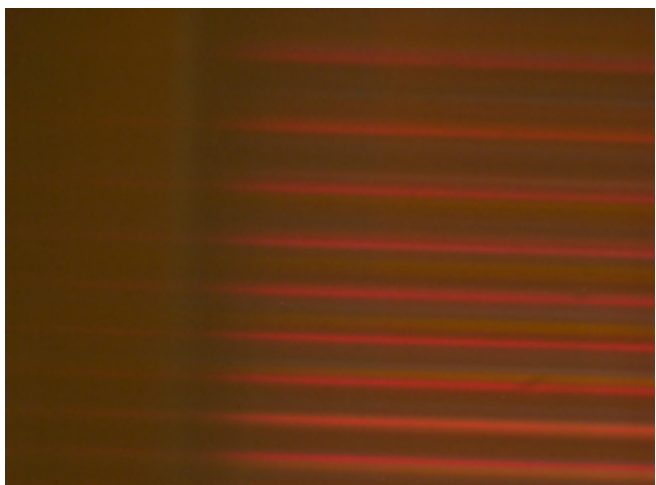
Cd 635nm

B=790 mT

$B_{\perp} = 540 \text{ mT}$



$B = 0 \text{ T}$



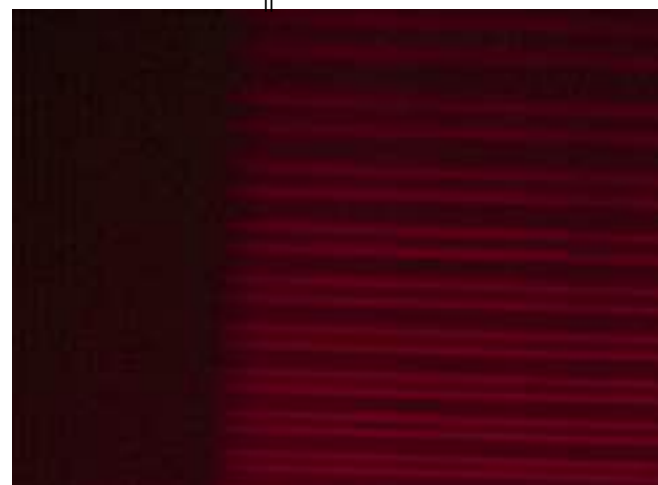
$B_{\parallel} = 540 \text{ mT}$



$B_{\perp} = 790 \text{ mT}$



$B_{\parallel} = 790 \text{ mT}$



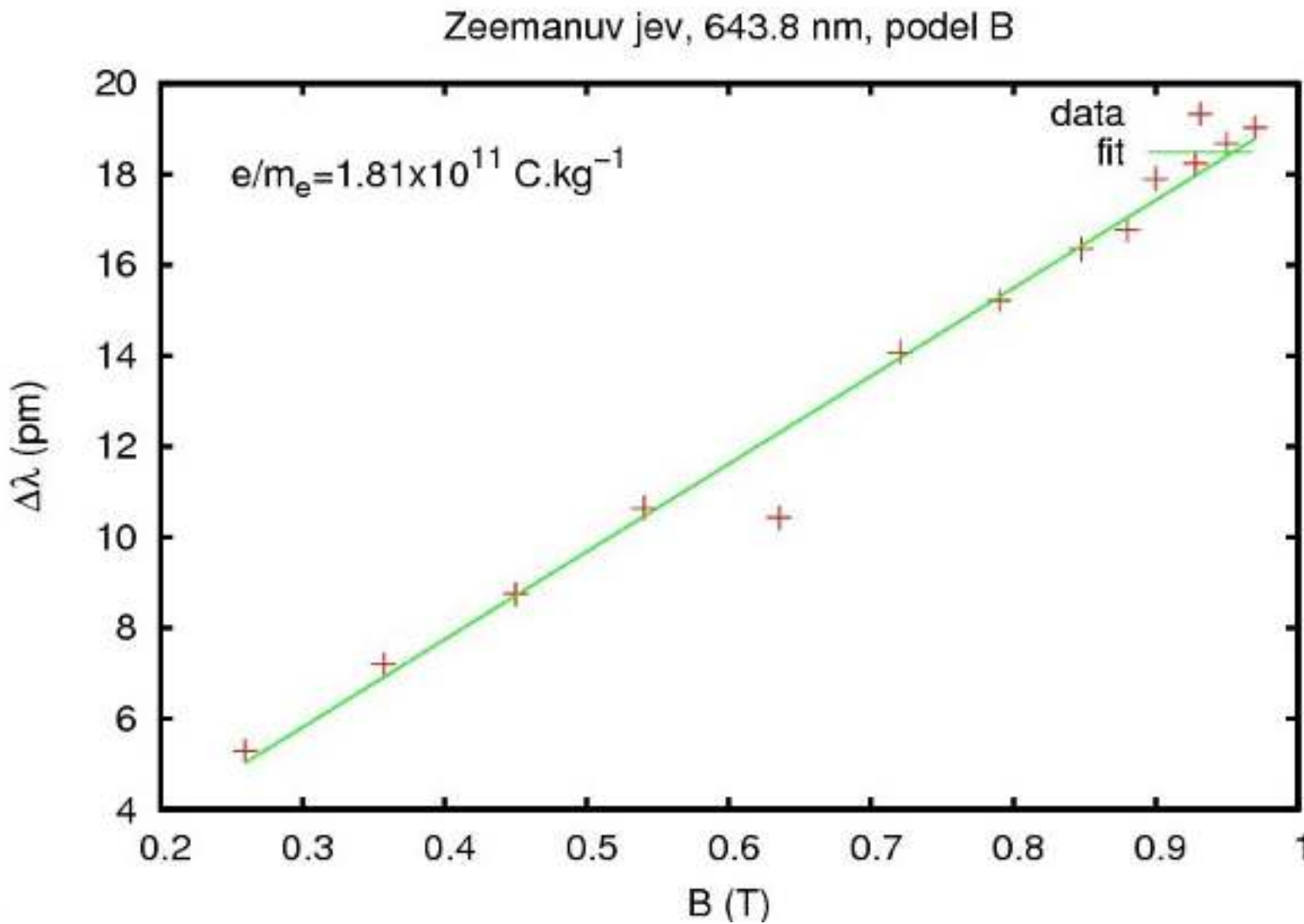
$B_{\perp} = 950 \text{ mT}$



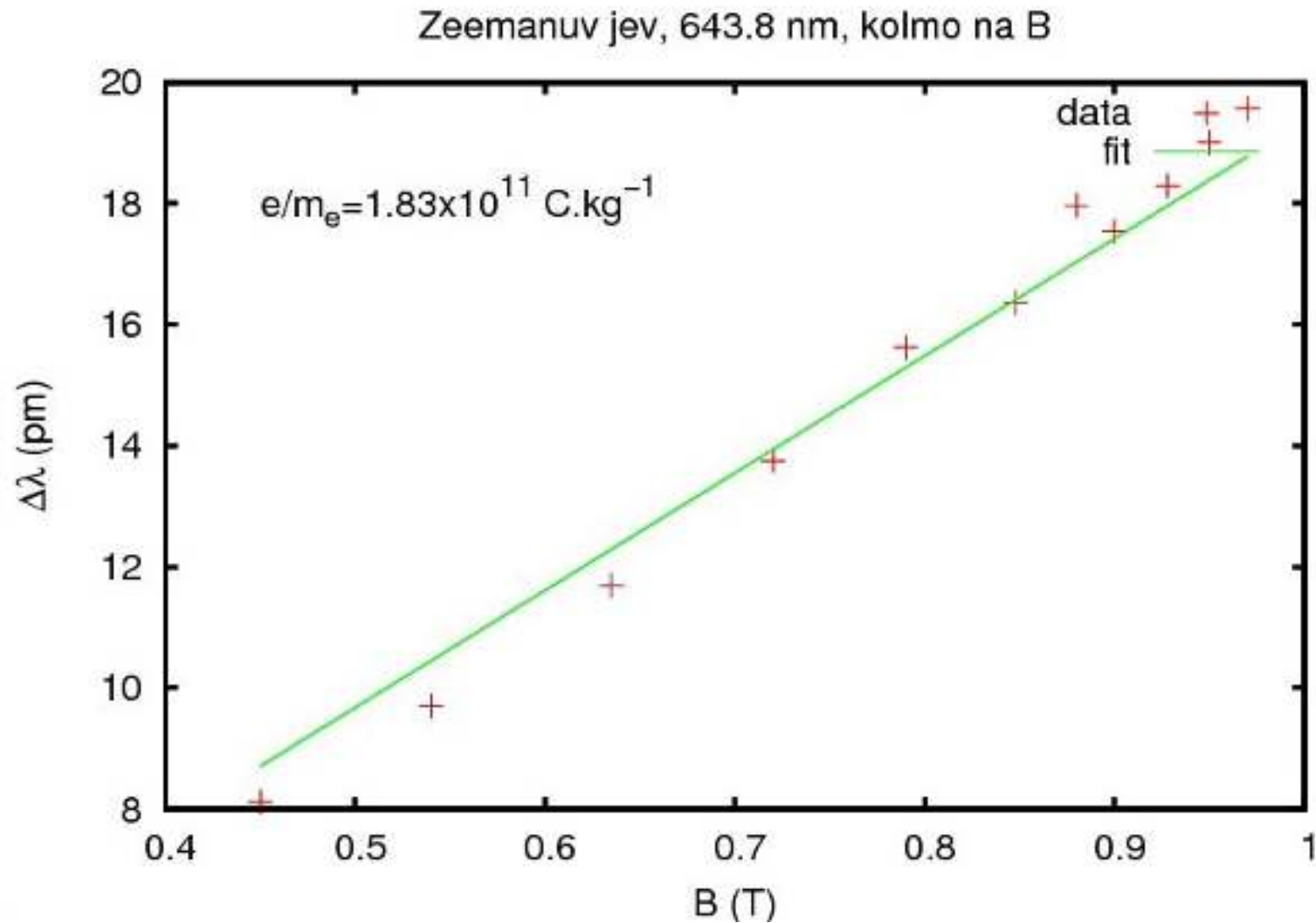
$B_{\parallel} = 950 \text{ mT}$



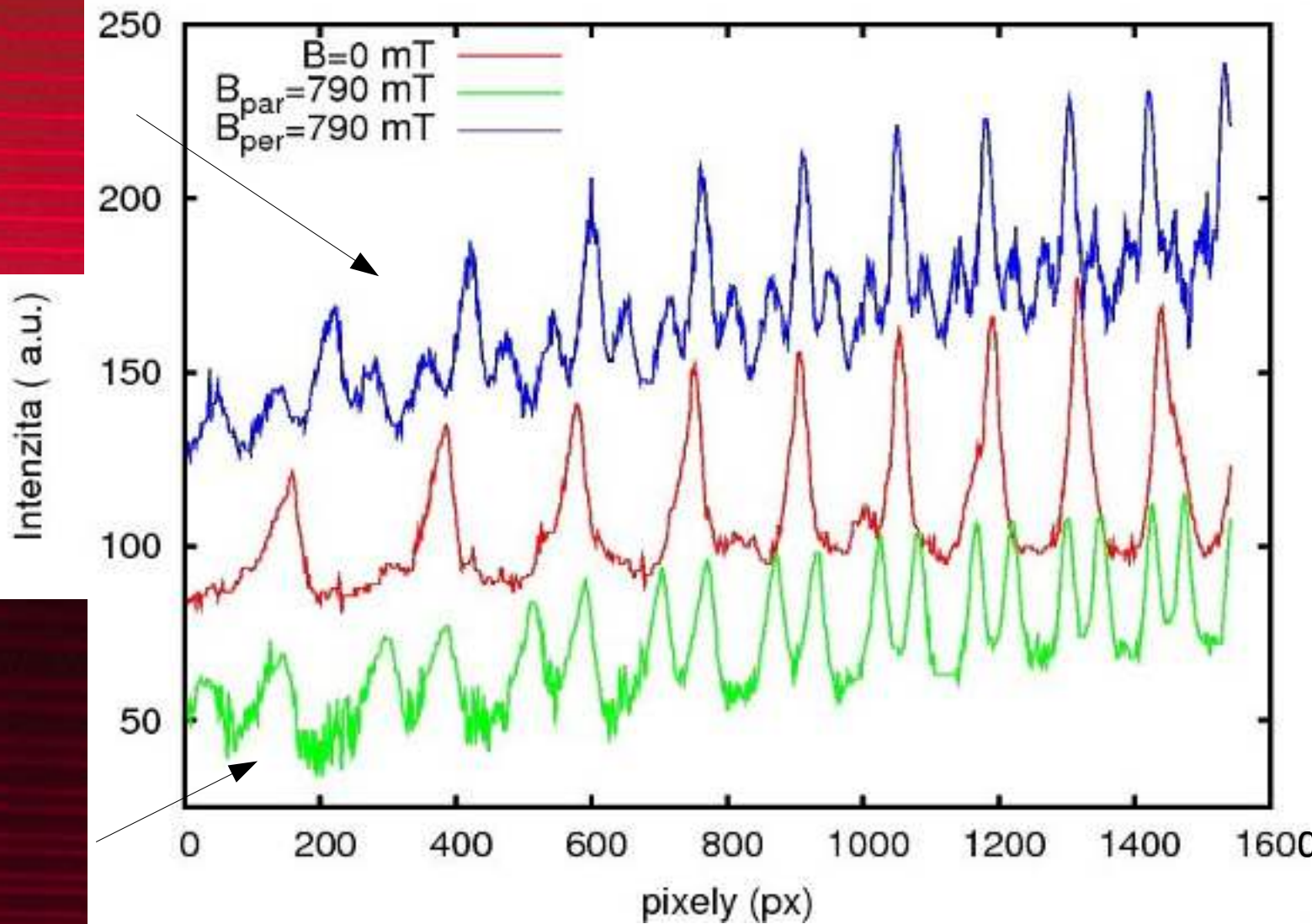
Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

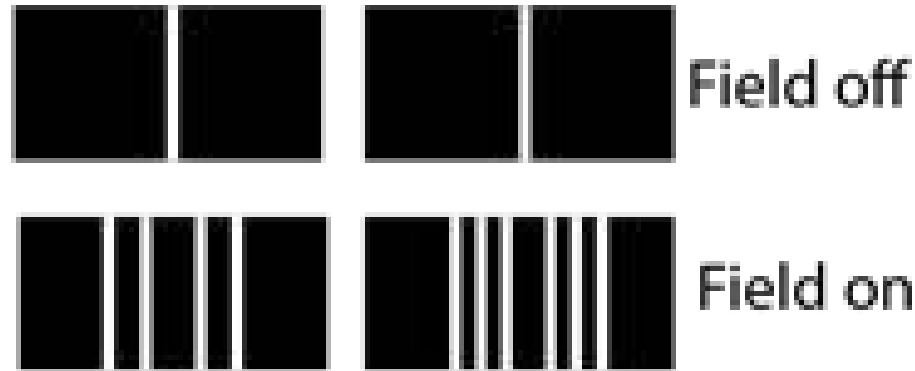


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

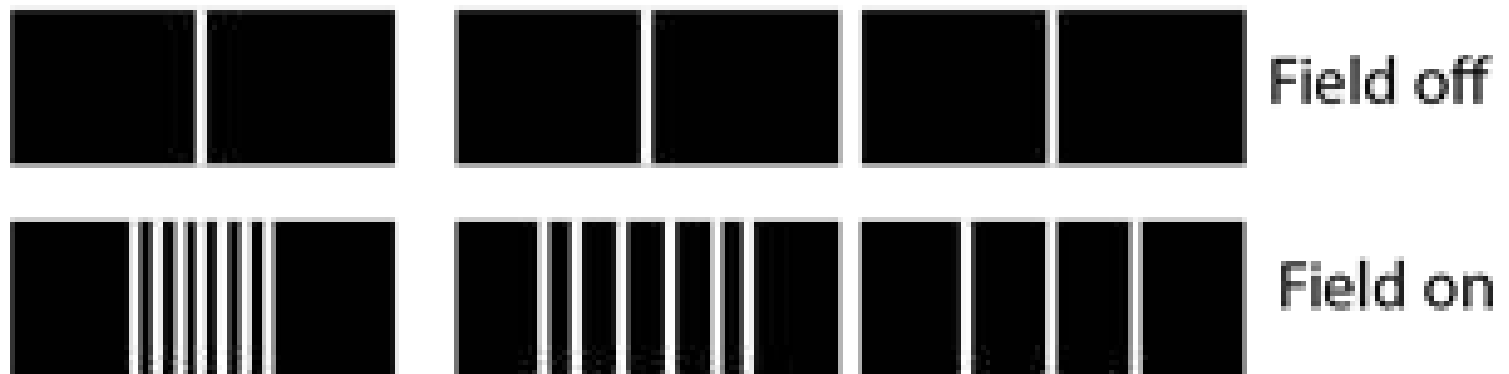


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Sodium doublet



Zinc sharp triplet



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Stern-Gerlachův experiment (1921)

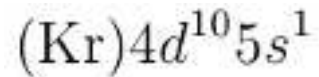
mg.moment ve vnějším mag.poli: $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

$$\mu_{lz} = -\mu_B m_l$$

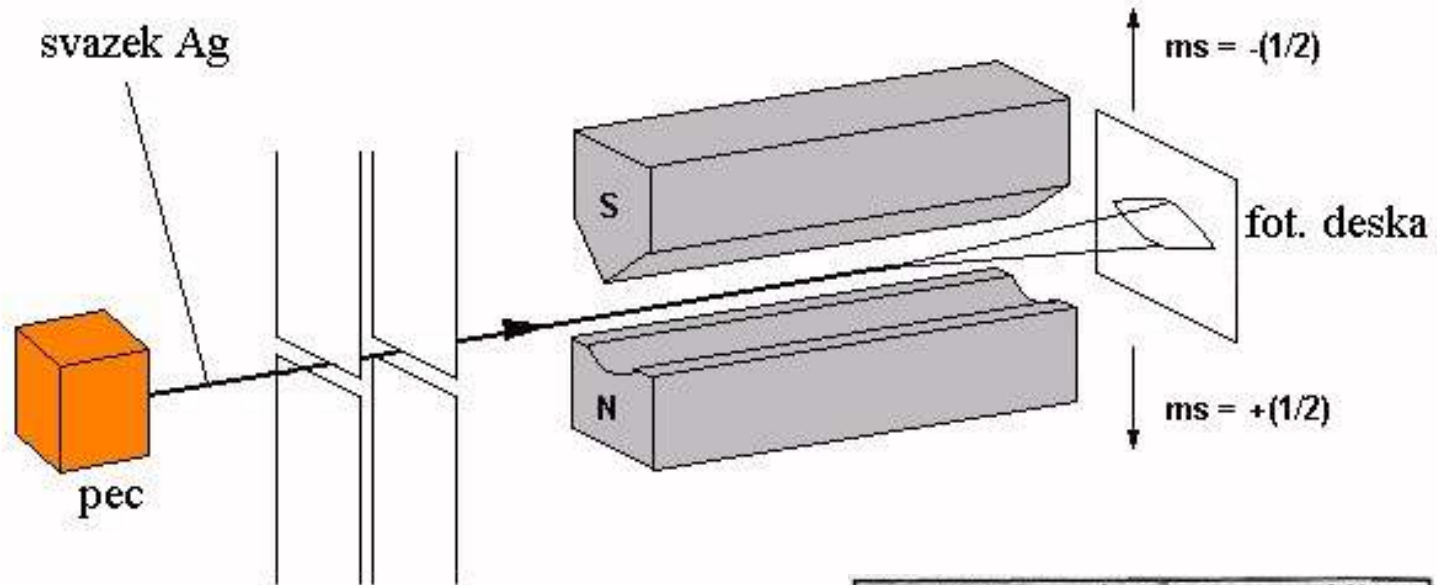
$$\mu_{sz} = -2\mu_B m_s = \pm \mu_B$$

síla působící v nehomogenním poli: $F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$

atomy Ag:



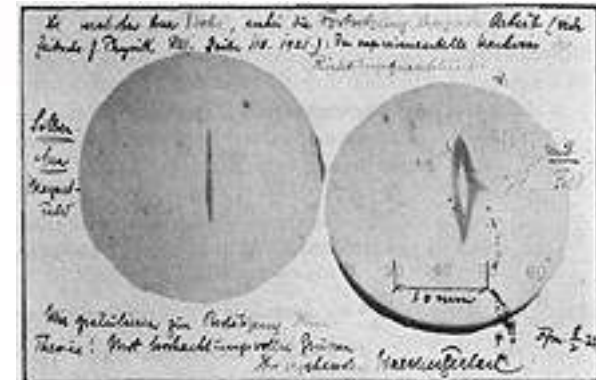
$$l = 0$$



odchylka od přímého směru vlivem síly F_z

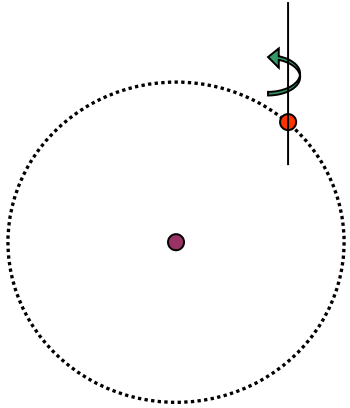
$$z = \frac{1}{2}at^2 = \frac{1}{2} \frac{F}{m} \left(\frac{L}{v}\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{\mu_z}{m} \frac{\partial B_z}{\partial z} \left(\frac{L}{v}\right)^2$$

$$z = \pm \frac{1}{2} \frac{\mu_B}{m} \frac{\partial B_z}{\partial z} \left(\frac{L}{v}\right)^2$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

spinový a orbitální moment



spin – vlastní moment hybnosti elektronu neorbitálního původu
- složky splňují komutační relace momentu hybnosti

$$[\hat{s}_x, \hat{s}_y] = i\hbar\hat{s}_z$$



teoretický koncept 1925 Uhlenbeck (vlevo), Goudsmit (vpravo)

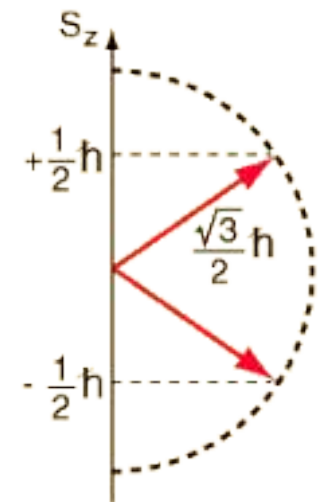
spin elektronu je kolmý k rovině “oběžné” dráhy a má vždy stejnou hodnotu

$$\frac{\hbar}{2}$$

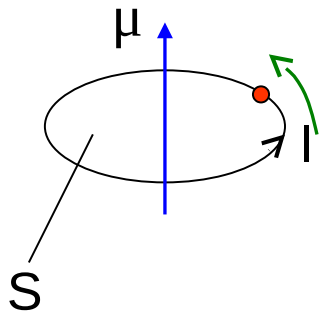
$$\hat{s}^2 = \hbar^2 l_s(l_s + 1) \quad l_s = \frac{1}{2}$$
$$\hat{s}_z = \hbar m_s = \pm \frac{\hbar}{2}$$

je spojen s magnetickým momentem

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



1) **orbitální** magnetický moment (... moment proudové smyčky)

$$L = m_e r v$$
$$\mu_l = IS = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e r v = -\frac{e}{2m_e} m_e r v = -\frac{e}{2m_e} L = \gamma L$$

gyromagnetický poměr: $\gamma = \frac{\mu}{L}$

kvantování: $L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad L_z = \hbar m_l$

$$\mu_l = -\frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \quad \mu_{lz} = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l$$

Bohrův magneton: $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2 \text{ (JT}^{-1}\text{)}$

2) **spinový** magnetický moment

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \quad \gamma_s = -\frac{\mu_s}{s} = -\frac{e}{m_e}$$

$$\mu_s = -\frac{e\hbar}{m_e} \sqrt{l_s(l_s+1)}$$

$$\mu_{sz} = -\frac{e\hbar}{m_e} m_s = -2\mu_B m_s = \pm \mu_B$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:

1-elektronová aproximace

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

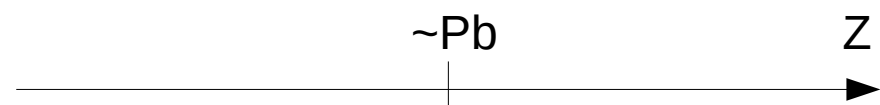
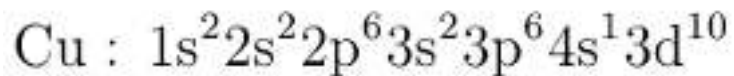
$$H_0 = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i=1}^N U^{el}$$

$$H_{kor} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i U^{el}$$

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$H = H_0 + H_{kor} + H_{SO}$$

elektronová konfigurace



Russel-Saundersova vazba

j-j vazba

n-elektronů v neuzavřené slupce $\binom{4l+2}{n}$ degenerace

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:

$$H_{kor} \gg H_{SO} \quad \text{Russel-Saundersova vazba}$$

1) H_{kor} 1 elektron \vec{l}, \vec{s}

slupka n-elektronů $\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i$

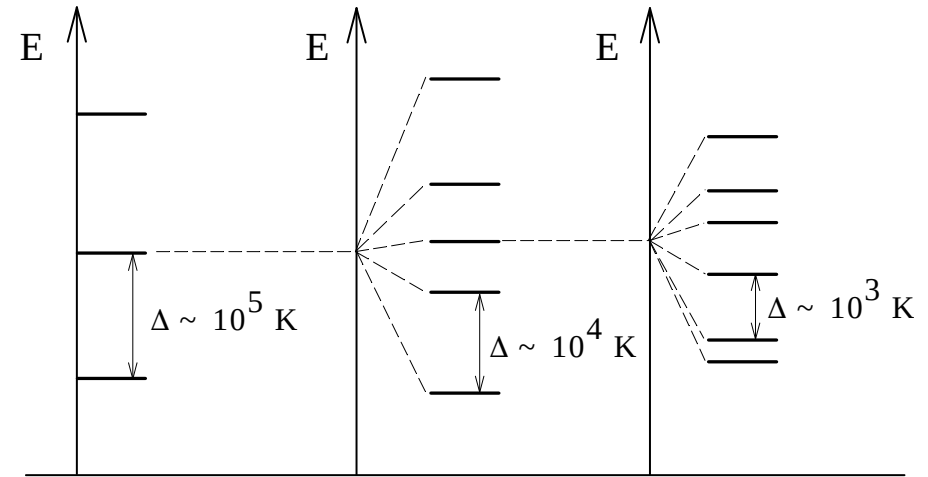
zcela zaplněná slupka $\vec{L} = 0, \vec{S} = 0$

2) H_{SO} celkový moment hybnosti

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J_z = \hbar M_J$$

j-j vazba

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^n \vec{j}_i$$



elektronová konfigurace H_0	termy H_{kor}	multiplety H_{SO}
$\binom{4l+2}{n}$	$ LSL_zS_z\rangle$	$ LSJJ_z\rangle$
	$(2L+1)(2S+1)$	$(2J+1)$

jemná struktura

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

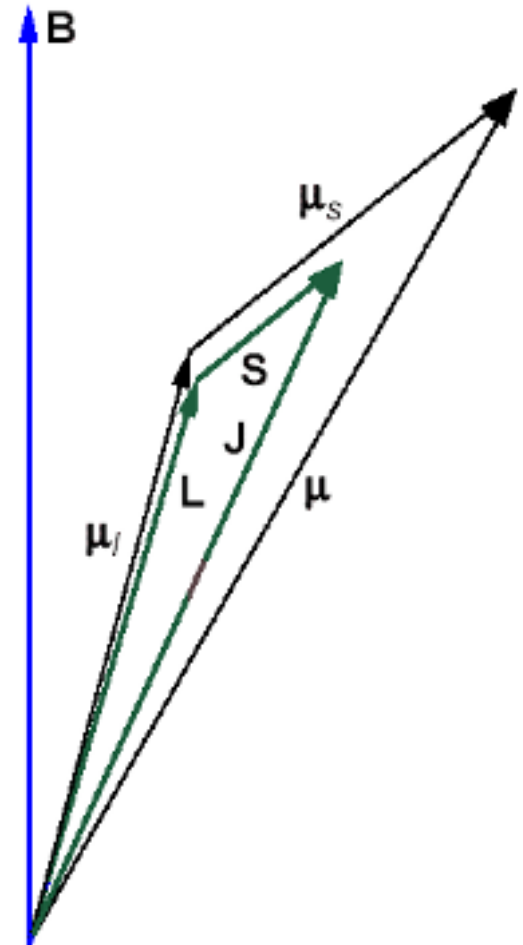
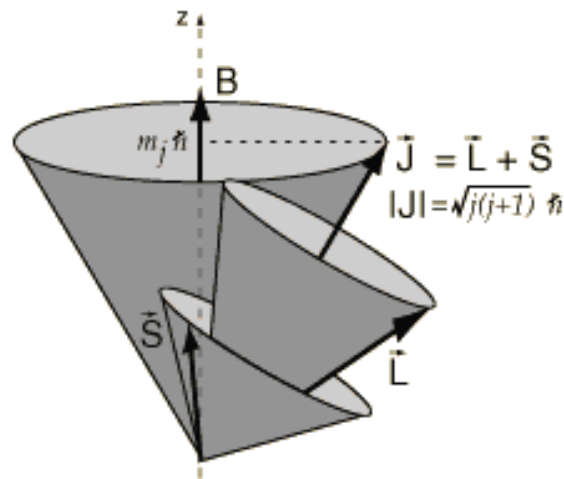
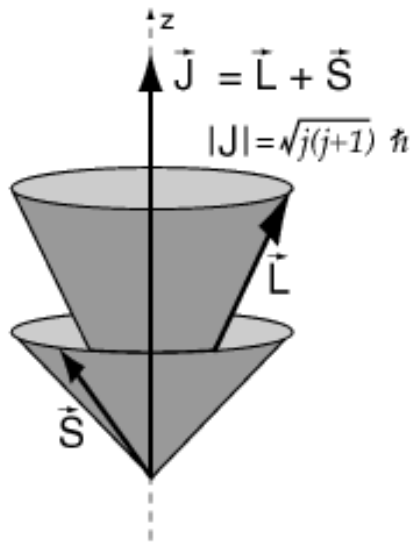
Zeemanův jev - rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli (1896)

anomální Zeemanův jev

spin

celkový moment hybnosti $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} + \left(-\frac{e}{m_e}\vec{S}\right) = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Zeemanův jev - rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli (1896)

anomální Zeemanův jev

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$$\mu_J = \frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S})(\vec{L} + \vec{S})}{J}$$

$$\mu_z = \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{JB} = \mu_J \frac{J_z}{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S})(\vec{L} + \vec{S})}{J^2} J_z$$

$$\mu_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J J_z$$

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

Landéův g-faktor

$$E_{\alpha LSJ J_z} = E_{\alpha LSJ} + \mu_B g_J m_J B$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Zeemanův jev - rozštěpení spektrálních čar v magnetickém poli (1896)

anomální Zeemanův jev

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

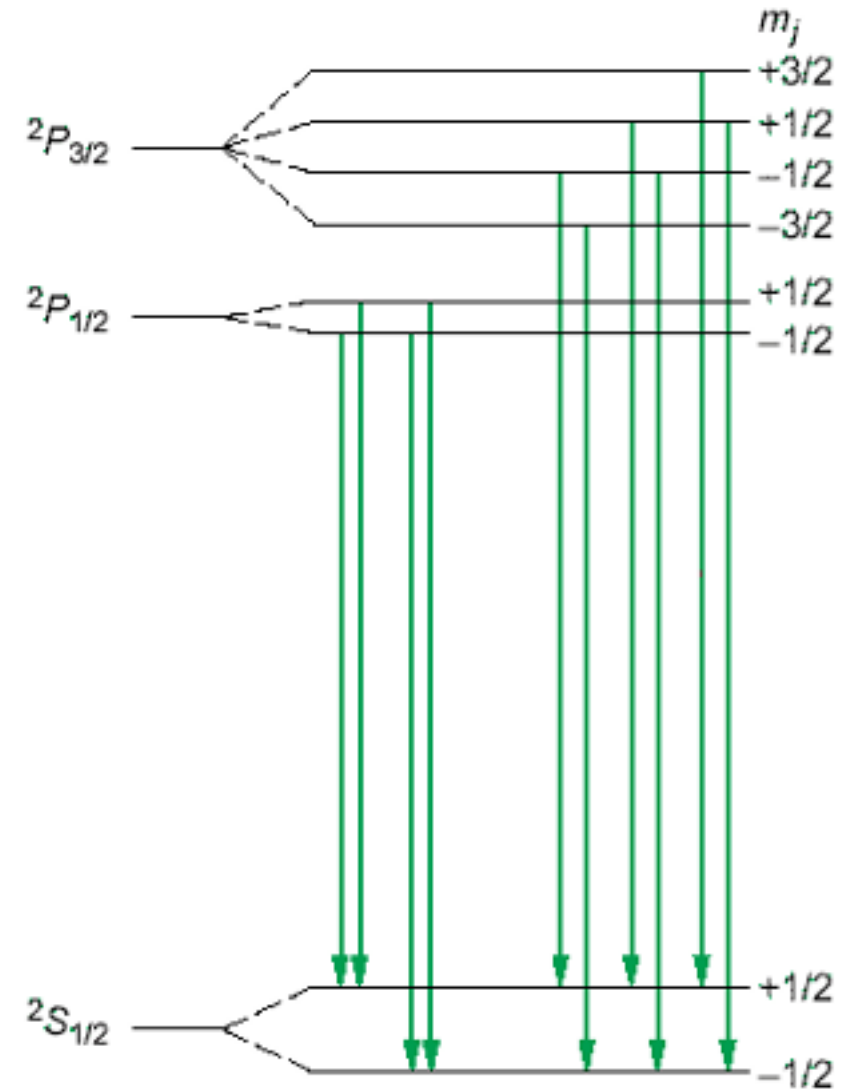
$$E_{\alpha LS J J_z} = E_{\alpha LS J} + \mu_B g_J m_J B$$

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

sodíkový dublet



[Photo from H. E. White, Introduction to Atomic Spectra, New York: McGraw-Hill Book Company, 1934]



➡ např. magnetické pole Slunce

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:

1-elektronová aproximace

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

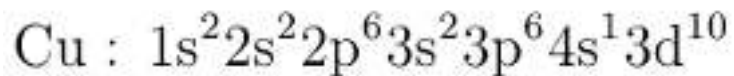
$$H_0 = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \sum_{i=1}^N -\frac{Ze'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} + \sum_{i=1}^N U^{el}$$

$$H_{kor} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i U^{el}$$

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

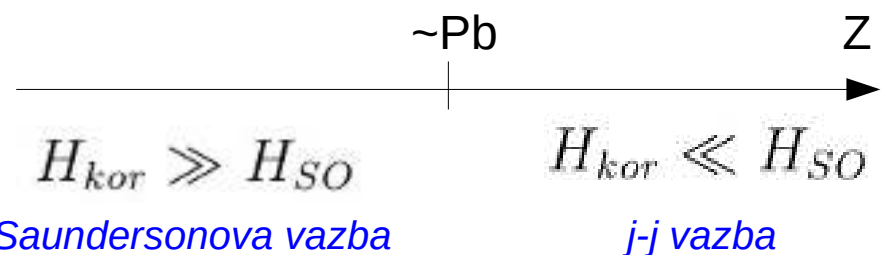
$$H = H_0 + H_{kor} + H_{SO}$$

elektronová konfigurace



Russel-Saundersova vazba

j-j vazba



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{|\vec{J}|^2 - |\vec{L}|^2 - |\vec{S}|^2}{2} \quad \mathbf{J}^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad \mathbf{L}^2 = \hbar^2 L(L+1) \quad \mathbf{S}^2 = \hbar^2 S(S+1)$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

pro $\vec{L} = 0$ nebo $\vec{S} = 0 \rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = 0$

1 elektron $L=1, S=1/2$

$$S = \frac{1}{2} \rightarrow S(S+1) = \frac{3}{4} \quad |L - S| \geq J \geq L + S$$

$$L = 1 \rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} L & J = L + \frac{1}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2} ((L+1)) & J = L - \frac{1}{2} \end{cases}$$

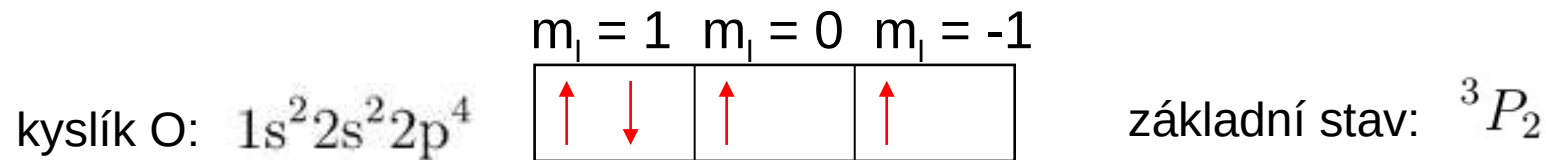
$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

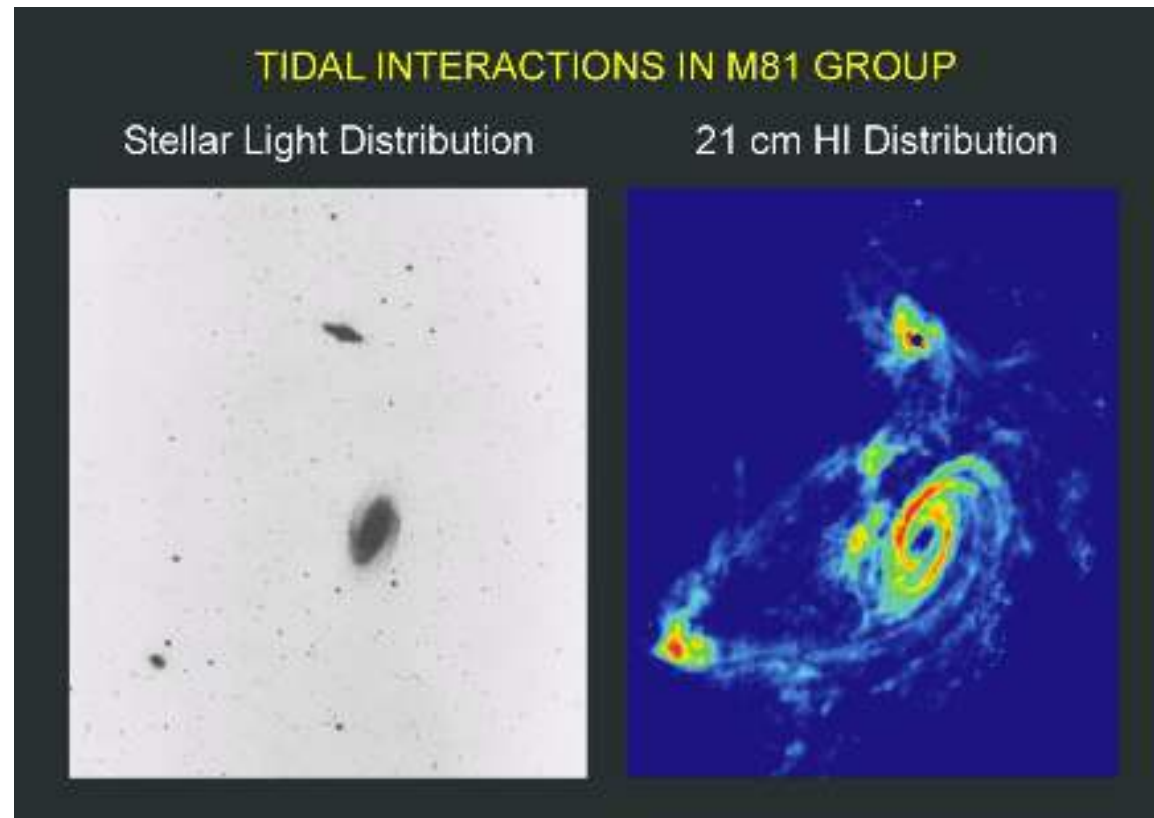
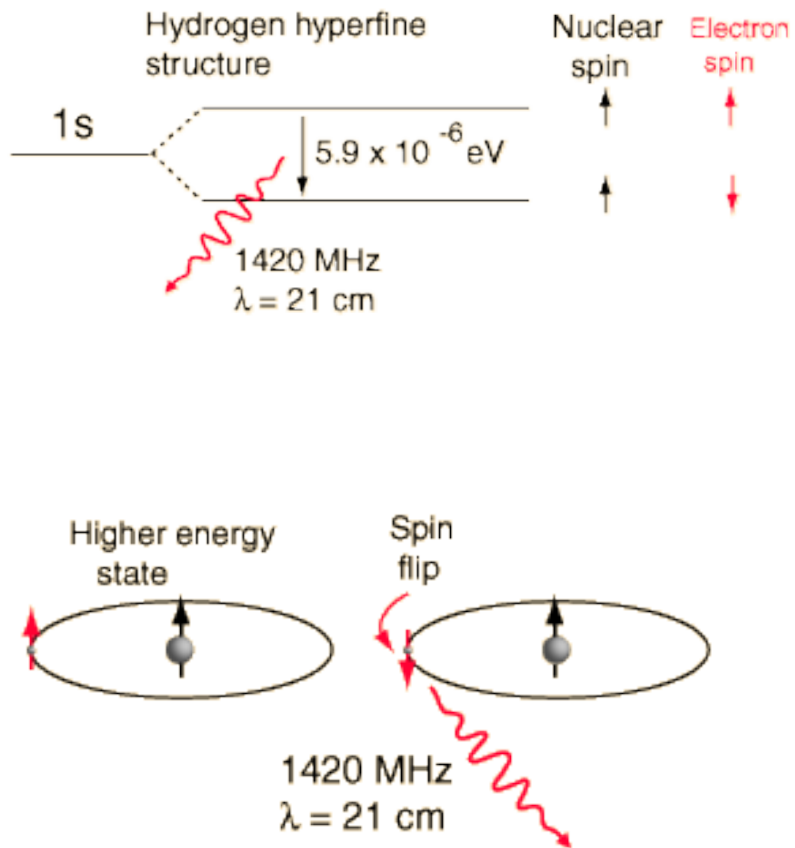
Hundova pravidla – postup při obsazení částečně zaplněné slupky:

1. maximální spinový moment S
2. maximální orbitální moment L v souladu s max. S
3. je-li slupka zaplněná méně než z poloviny je $J = |L - S|$
je-li slupka zaplněná více než z poloviny je $J = L + S$

označení termu: $2S+1 X_J$ $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$
 $X = S, P, D, F, G, H, I$



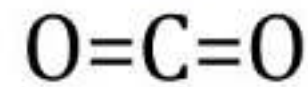
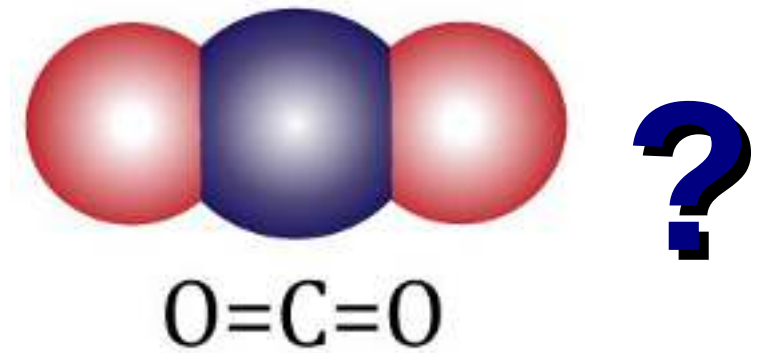
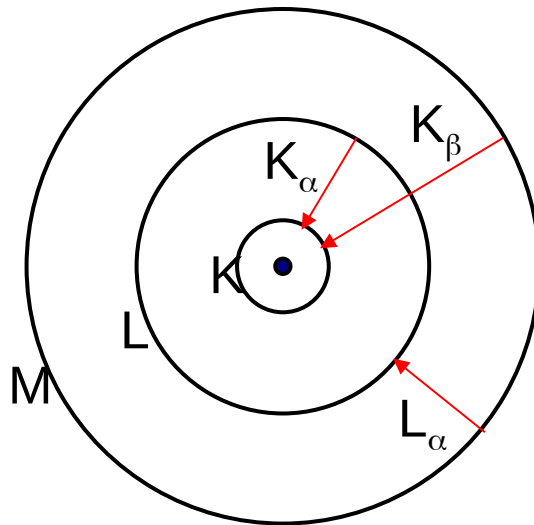
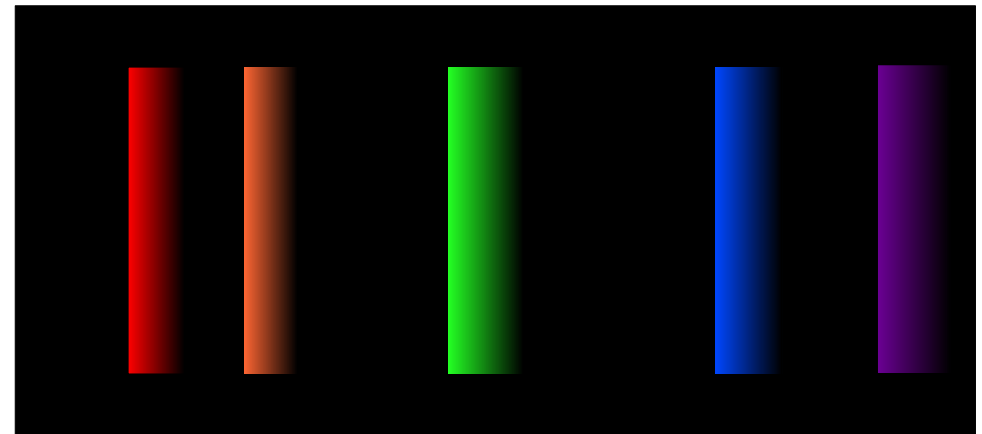
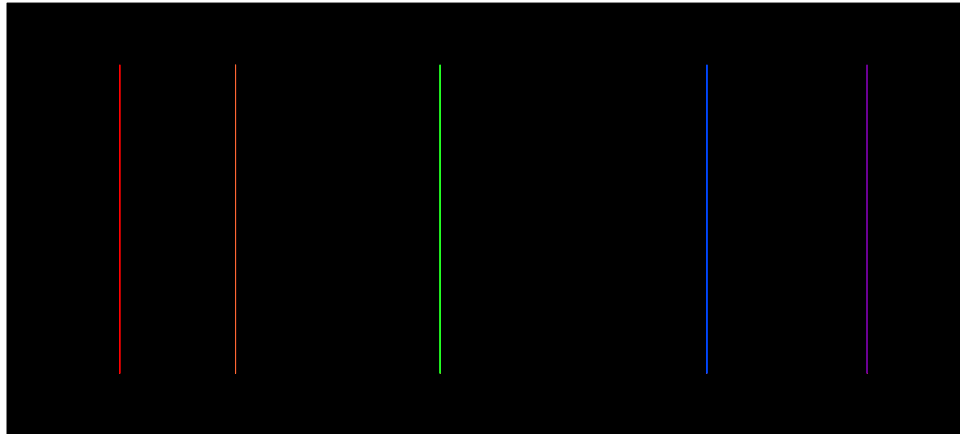
Atomová fyzika a elektronová struktura látek



$\lambda=21 \text{ cm}$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

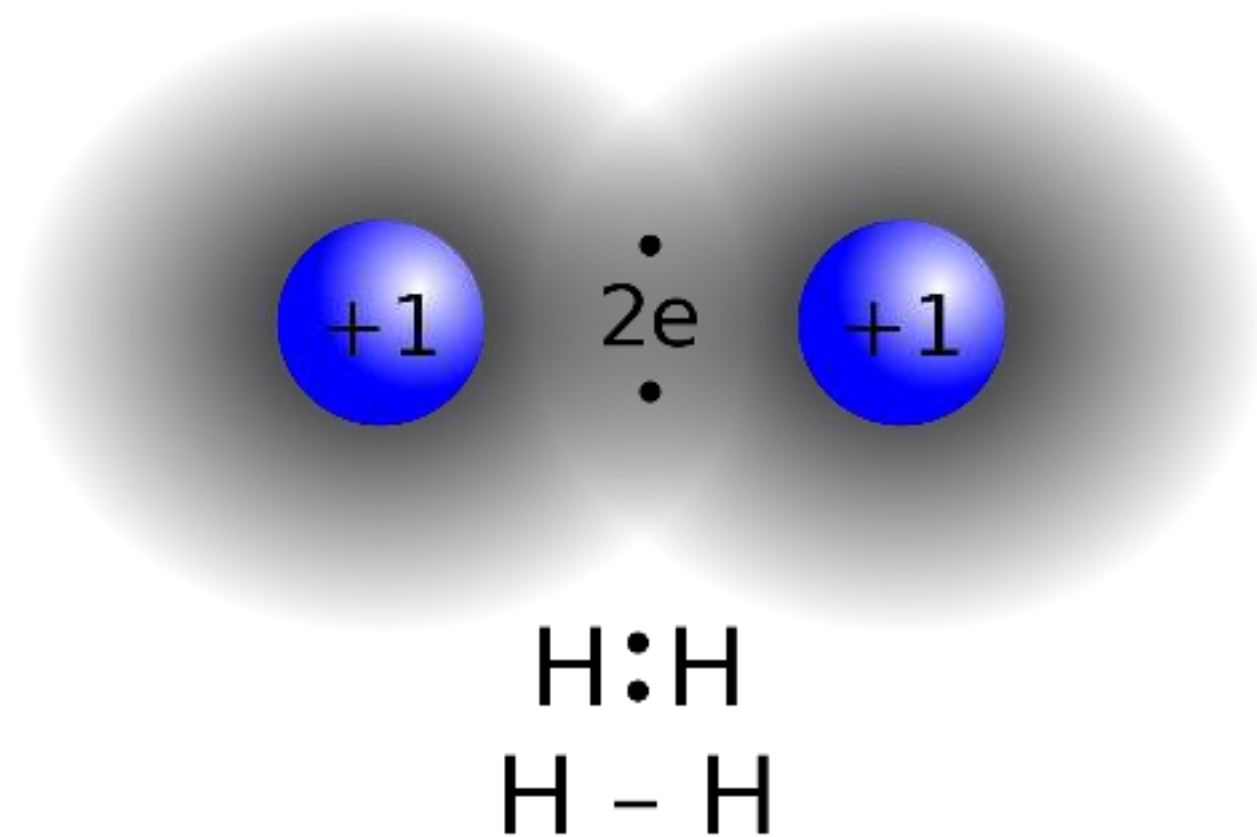
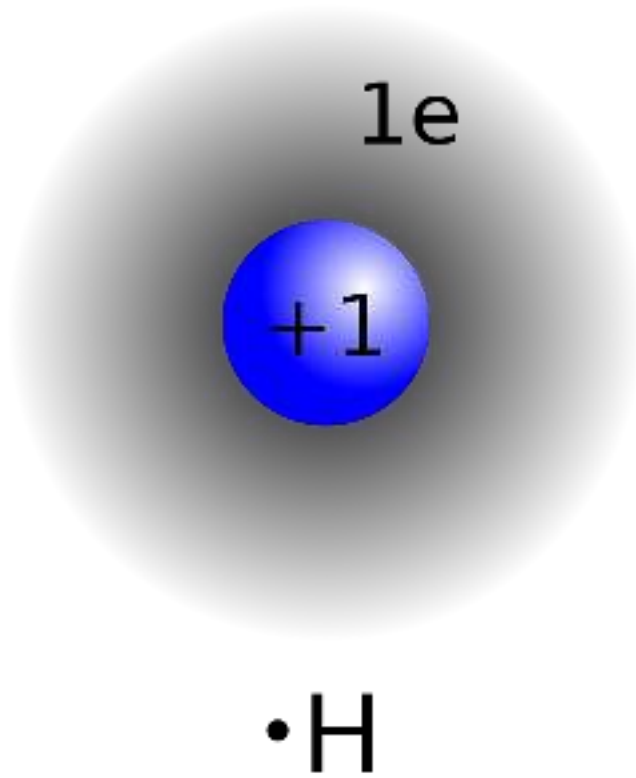
Elektronová struktura molekul



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

přiblížení valenční vazby (Heitler, London 1927)



molekula = soubor atomů udržovaný pohromadě lokalizovanými kovalentními vazbami

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

přiblížení valenční vazby

kovalentní vazba – interakce mezi dvěma prvky s podobnou elektronegativitou

- sdílení jednoho e^- (H_2^+) nebo (více) elektronových párů (H-H, O=O, N≡N) dvěma nebo více atomy

VB theory – vazba vzniká přiblížením a překryvem valenčních orbitalů obsahujících nespárovaný elektron (nespárované elektrony)

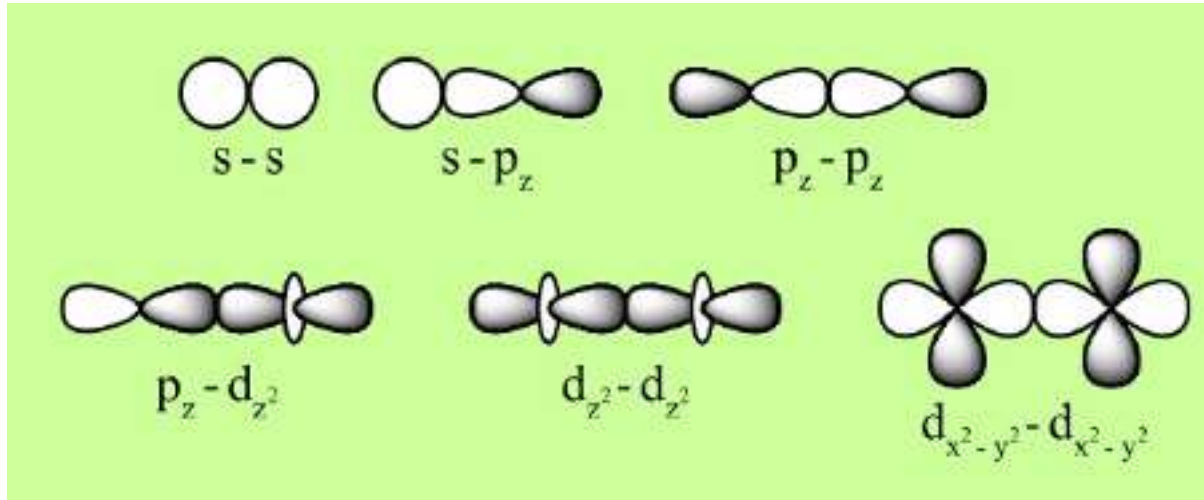
atomové orbitaly (AO) zůstávají lokalizované na atomech

elektronegativita – relativní snaha přitahovat sdílené (vazebné) elektrony

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

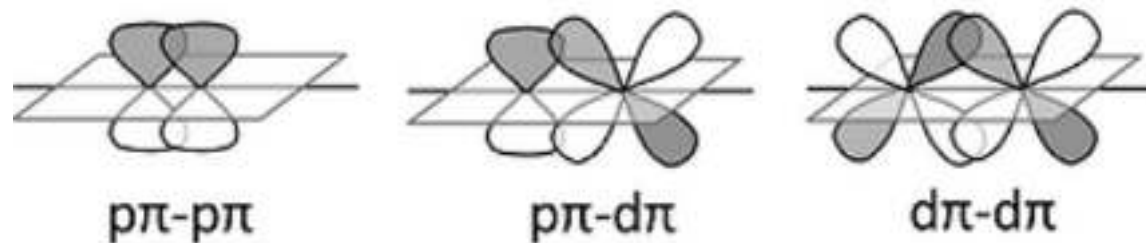
přiblížení valenční vazby



σ -vazba

na spojnici jader (osa z)

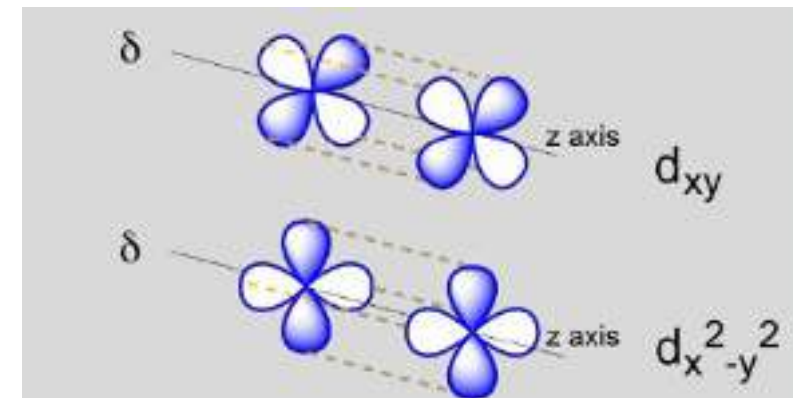
$$p_z-p_z > p_z-s > s-s$$



π -vazba

H-H	O=O	N \equiv N
σ	$\sigma+\pi$	$\sigma+2 \times \pi$

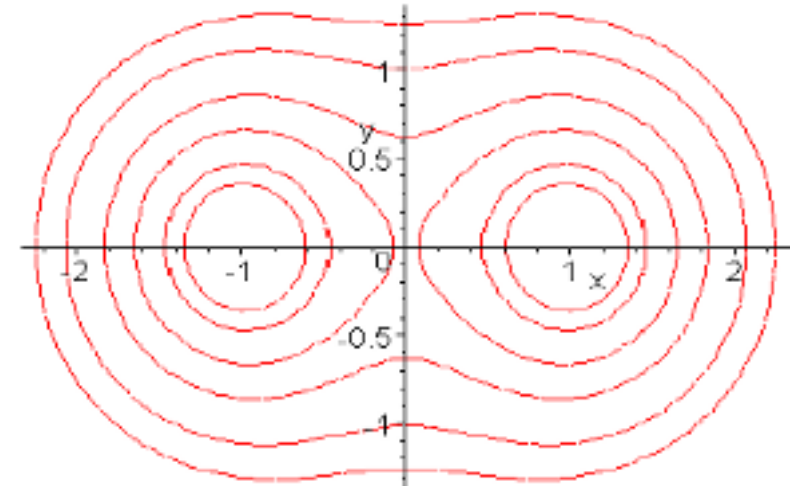
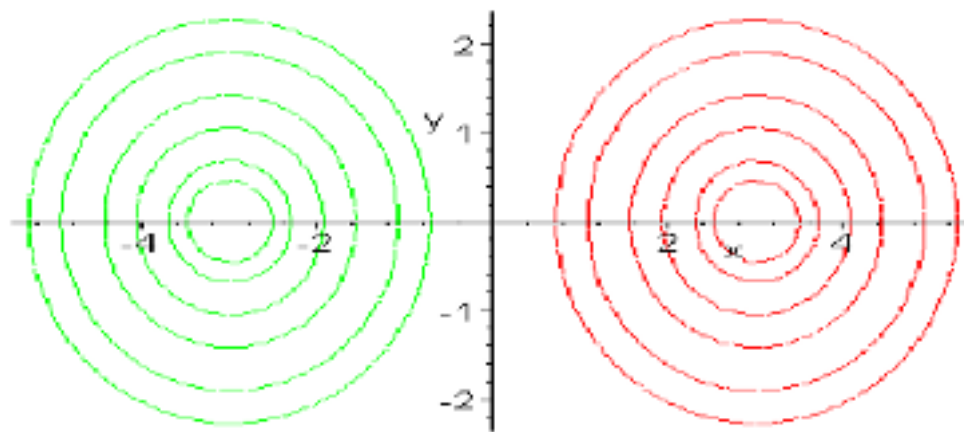
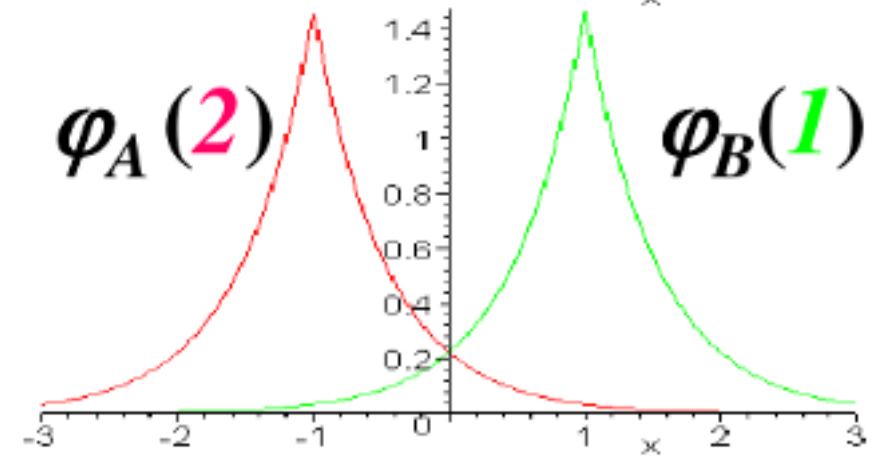
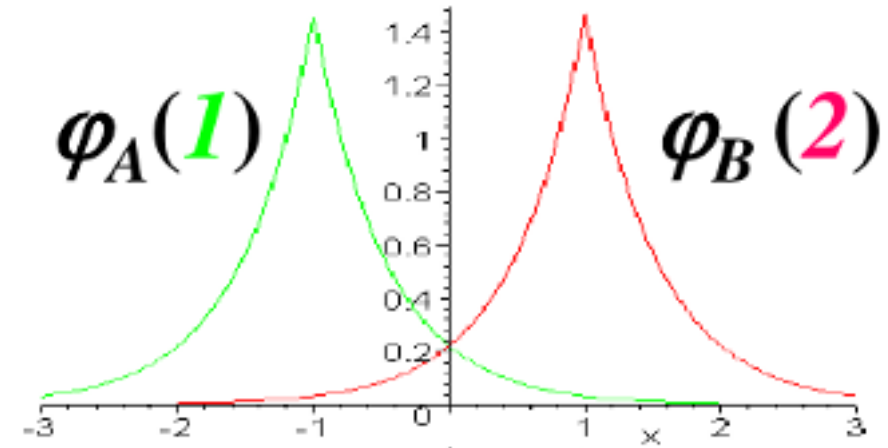
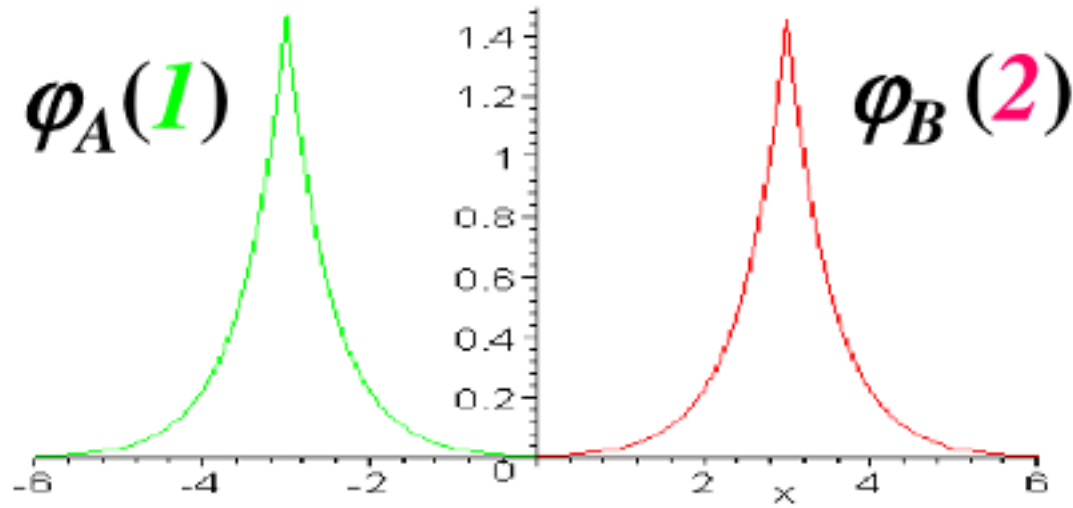
δ -vazba



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

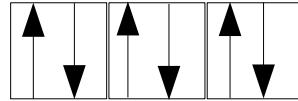
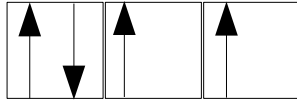
molekula H_2



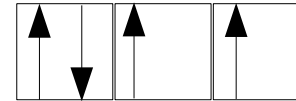
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

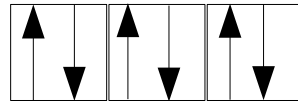
O $1s^2 2s^2 2p^4$



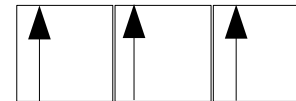
O $1s^2 2s^2 2p^4$



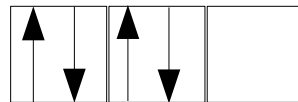
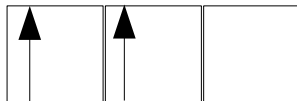
N $1s^2 2s^2 2p^3$



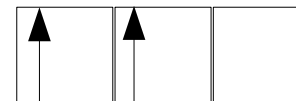
N $1s^2 2s^2 2p^3$



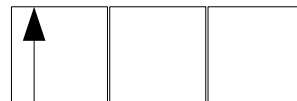
C $1s^2 2s^2 2p^2$



C $1s^2 2s^2 2p^2$



B $1s^2 2s^2 2p^1$



B $1s^2 2s^2 2p^1$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

přiblížení valenční vazby

prvek	Z	el.konf.	orbitaly	nesp.e.	molekula	vazebná energie
H	1	1s	↑	1 (1s)	H–H	4.72 eV
He	2	1s ²	↑↓	0	neexistuje	
Li	3	1s ² 2s	↑↓ ↑	1 (2s)	Li–Li	1.03 eV
Be	4	1s ² 2s ²	↑↓ ↑↓	0	neexistuje	
B	5	1s ² 2s ² 2p	↑↓ ↑↓ ↑	1 (2p)	B–B	3.0 eV
C	6	1s ² 2s ² 2p ²	↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2 (2p)	C=C	6.5 eV
N	7	1s ² 2s ² 2p ³	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3 (2p)	N≡N	9.8 eV
O	8	1s ² 2s ² 2p ⁴	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2 (2p)	O=O	5.1 eV
F	9	1s ² 2s ² 2p ⁵	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1 (2p)	F–F	1.6 eV
Ne	10	1s ² 2s ² 2p ⁶	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	neexistuje	

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

molekulární orbitaly

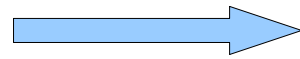
- molekulární orbitaly vznikají lineární kombinací atomových orbitalů
- molekulární orbitaly jsou delokalizovány přes více atomů
- molekulární orbitaly mají jinou energii a jiné rozložení náboje než původní atomové orbitaly

podmínky kombinace AO: 1. podobná energie atomových orbitalů
2. dostatečný překryv
3. vhodná symetrie atomových orbitalů

➡ vznikne tolik molekulových orbitalů (MO), kolik bylo původních AO

2 atomy...

Ψ_A Ψ_B



$$\begin{aligned}\Psi_1 &\sim \Psi_A + \Psi_B \\ \Psi_2 &\sim \Psi_A - \Psi_B\end{aligned}$$

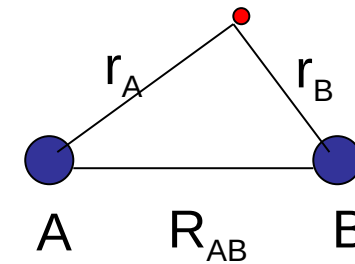
$$S \sim \int \Psi_A \Psi_B^* dV$$

překryvový integrál

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} + \frac{e'^2}{R_{AB}} \quad H\Psi = E\Psi$$



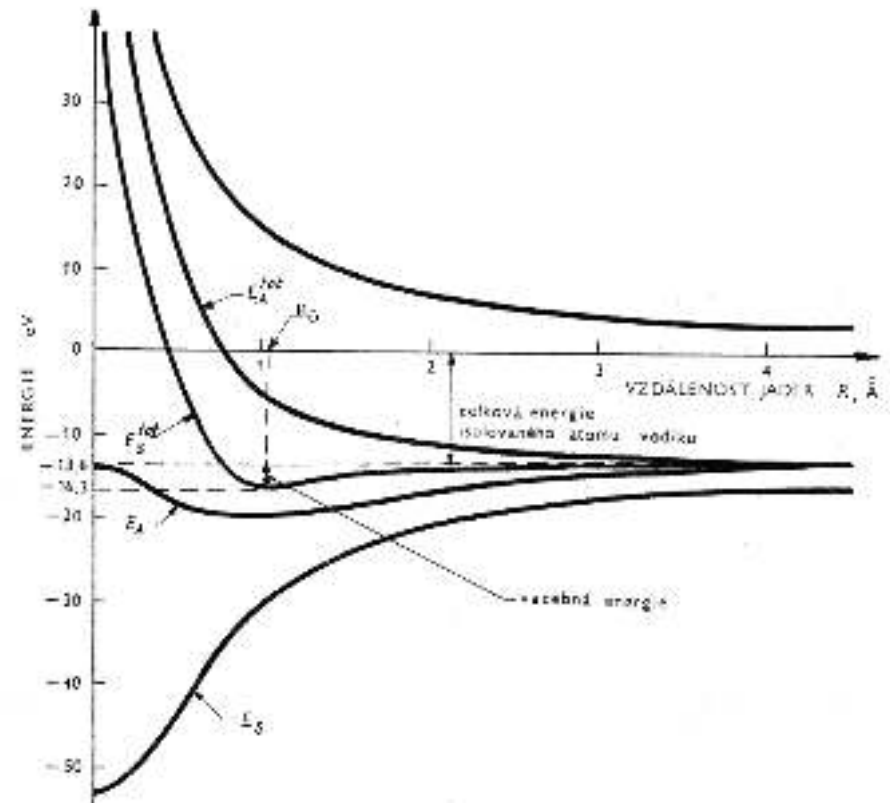
exaktní řešení – eliptické souřadnice

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R_{AB}} \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}} \quad \varphi \quad (\text{rotace kolem AB})$$

LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals (aproximace)

výchozí stav – 2 atomy H daleko od sebe
a ty pak přibližují

$$R \rightarrow \infty \quad \Psi_{A1s} \quad \Psi_{B1s}$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \quad |A\rangle = \Psi_{A1s} = \left(\pi a_0^3\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$
$$|B\rangle = \Psi_{B1s}$$

$$|\Psi\rangle = C_A|A\rangle + C_B|B\rangle \quad \leftarrow \text{LCAO}$$

$$E = \frac{\langle\Psi|H_{el}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 S_{AA} + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2 S_{BB}}$$

pro 1s vlnové funkce platí: $\Psi_{A1s} = \Psi_{A1s}^*$ $\Psi_{B1s} = \Psi_{B1s}^*$

$$S_{XY} = \langle X|Y\rangle \quad S_{AA} = \int |\Psi_A|^2 d^3r = 1 \quad S = S_{AB} = S_{BA} = \int \Psi_A \Psi_B d^3r$$

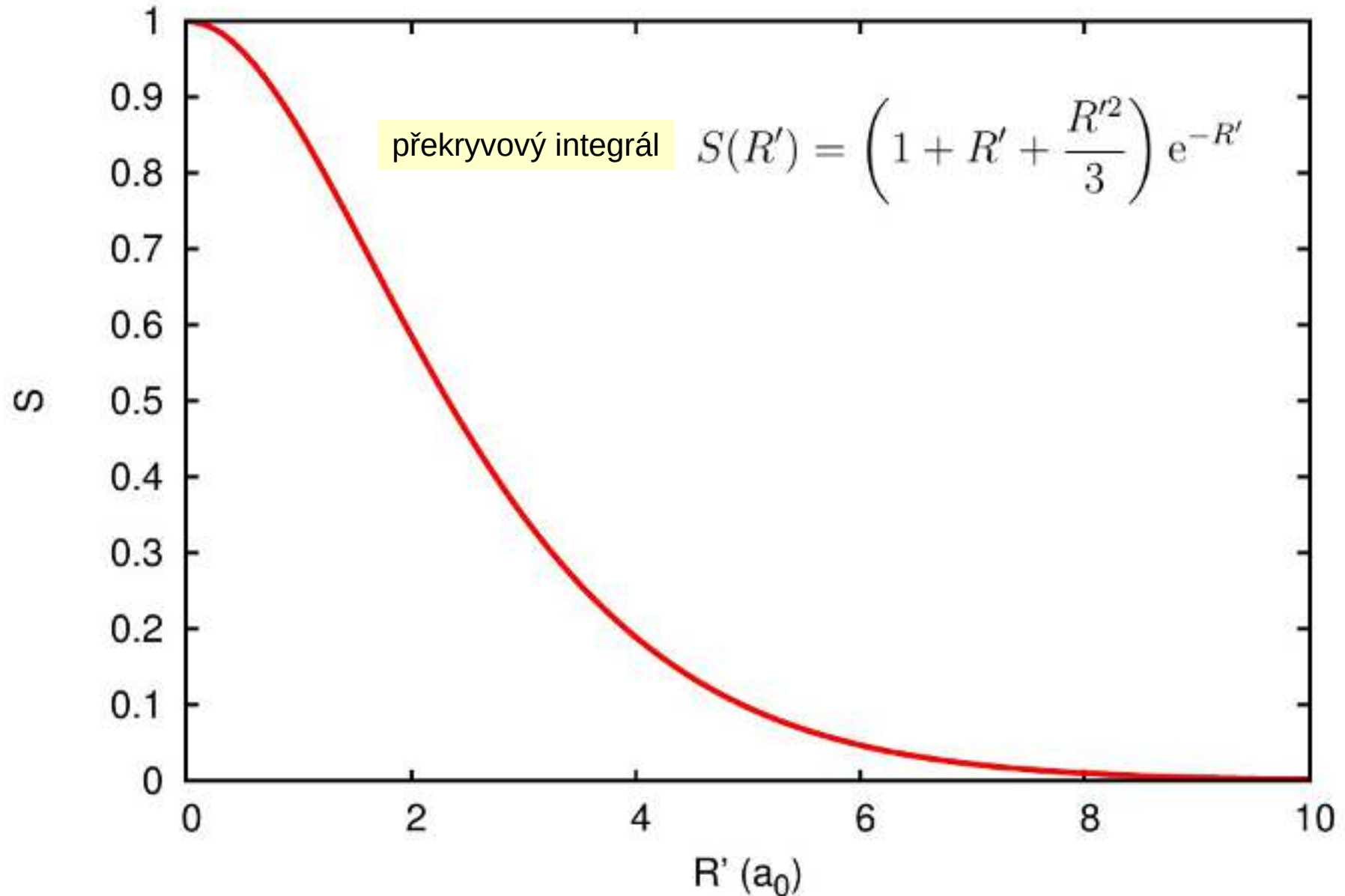
překryvový integrál

$$S_{BB} = \int |\Psi_B|^2 d^3r = 1$$

$$H_{XY} = \langle X|H_{el}|Y\rangle \quad S(R') = \left(1 + R' + \frac{R'^2}{3}\right) e^{-R'}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+

$$H_{XY} = \langle X | H_{el} | Y \rangle$$

$$H_{AA} = \int \Psi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \right) \Psi_A = E_{1s} - \int \Psi_A^* \frac{e'^2}{r_B} \Psi_A = H^C$$

$$H_{AB} = \int \Psi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \right) \Psi_B = H^x$$

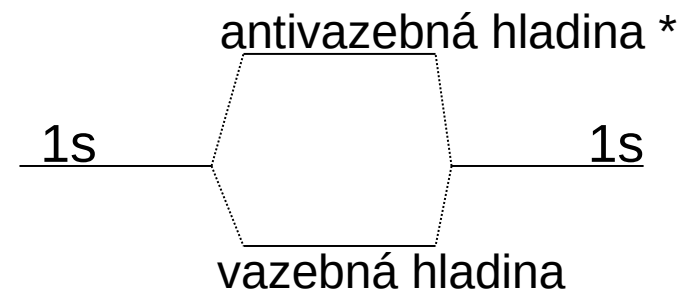
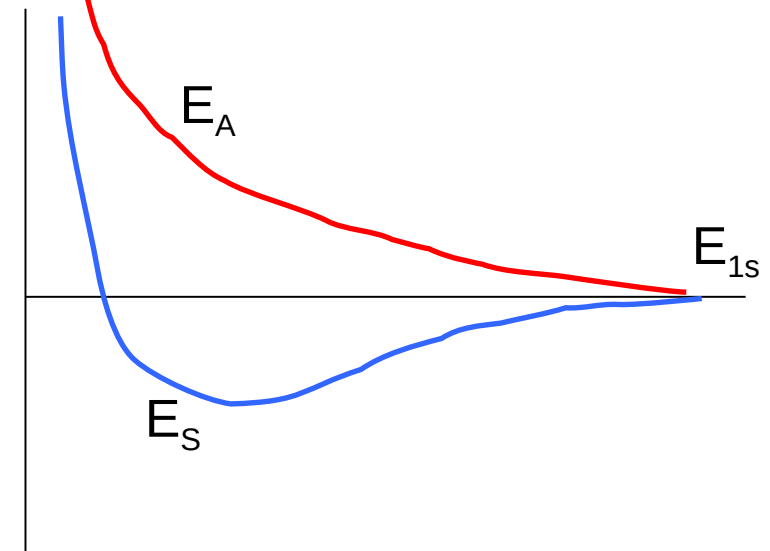
minimalizace energie vůči C_A, C_B

$$E = \frac{H^C \pm H^x}{1 \pm S} + \frac{e'^2}{R_{AB}}$$

$$C_{A\pm} = \pm C_{B\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}$$

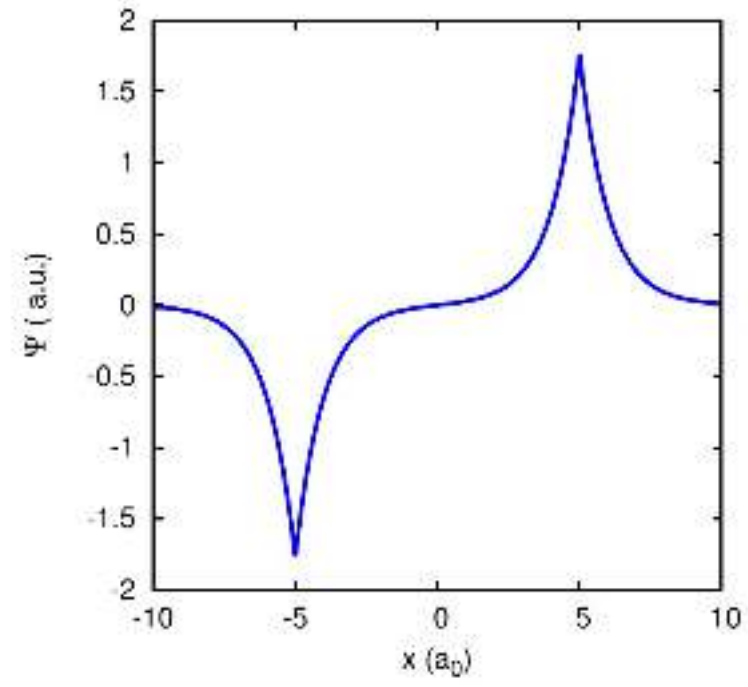
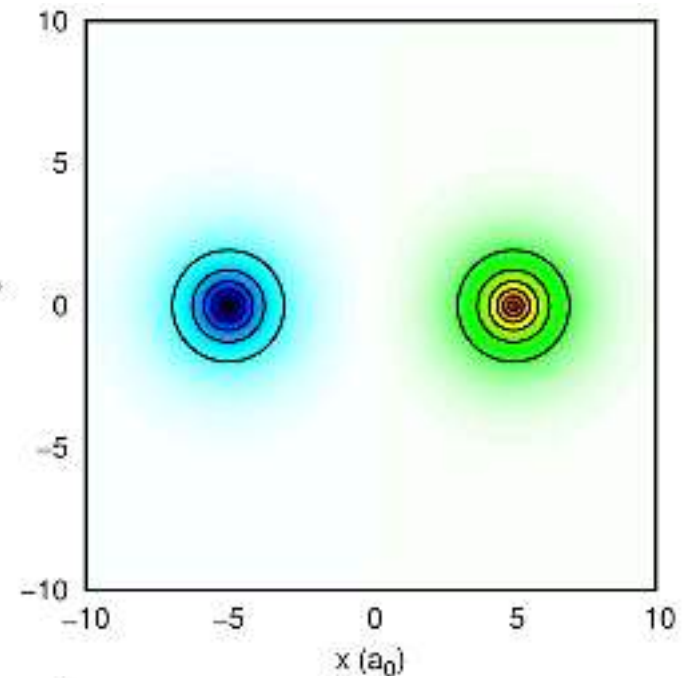
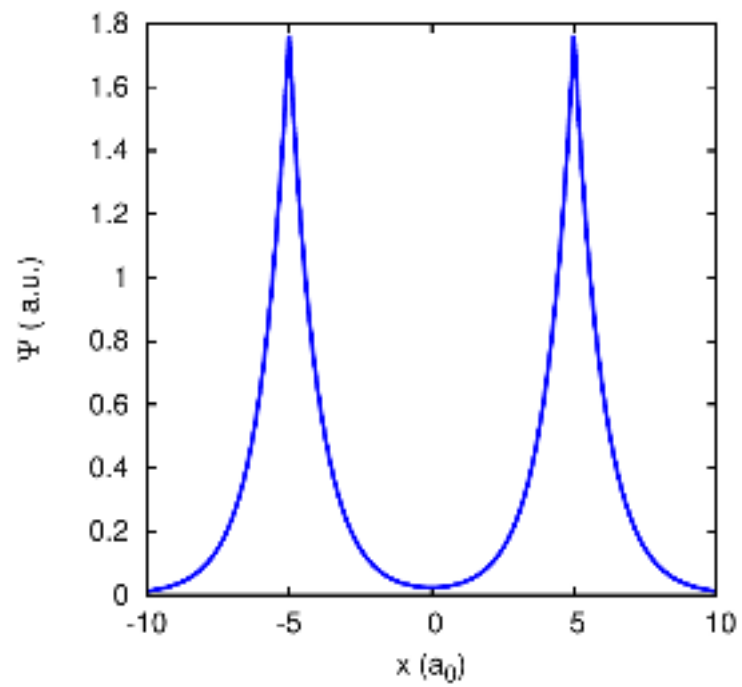
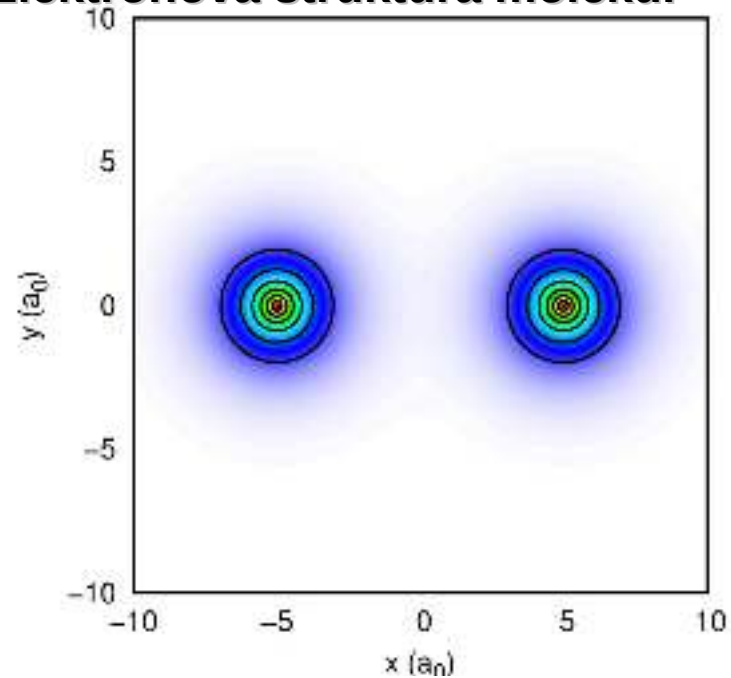
$$\Psi_+ = \Psi_S = \Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\Psi_- = \Psi_A = \Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\Psi_A - \Psi_B)$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

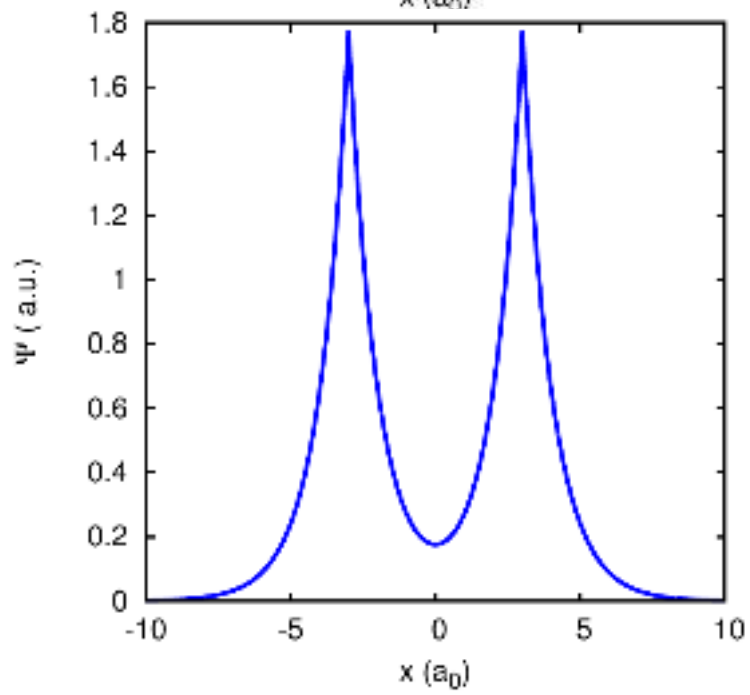
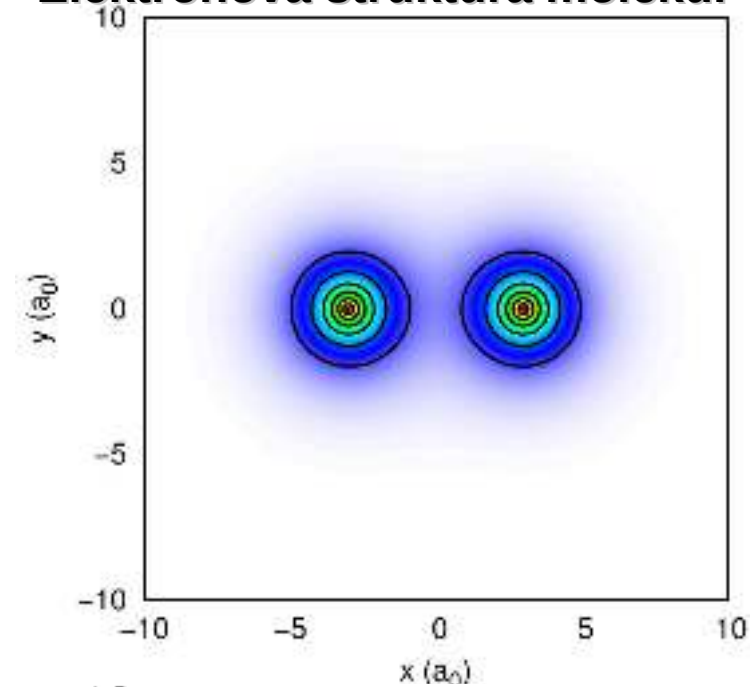
Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+



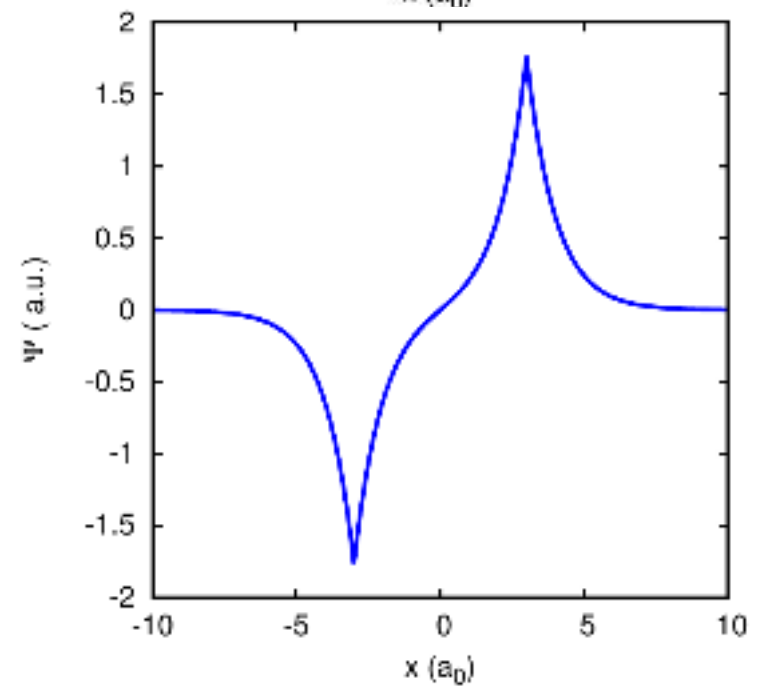
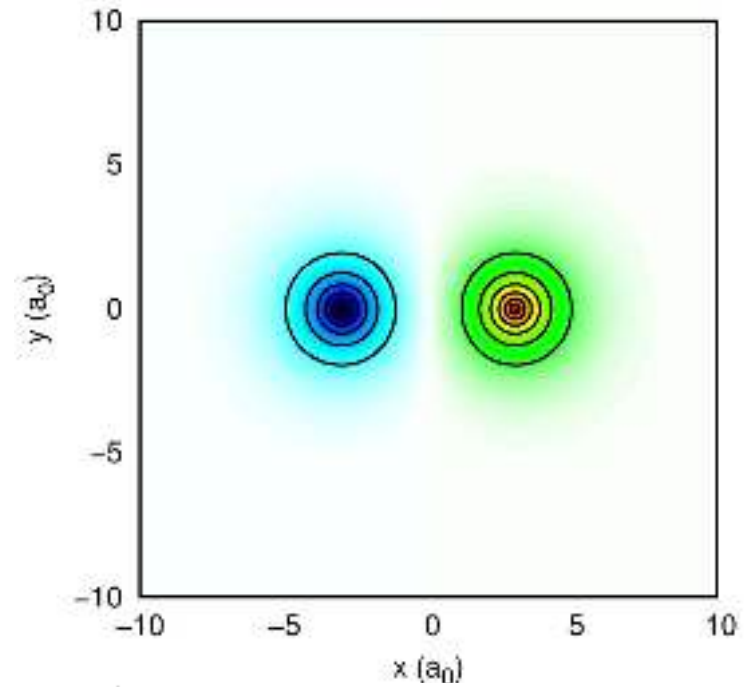
$R'=5a_0$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+

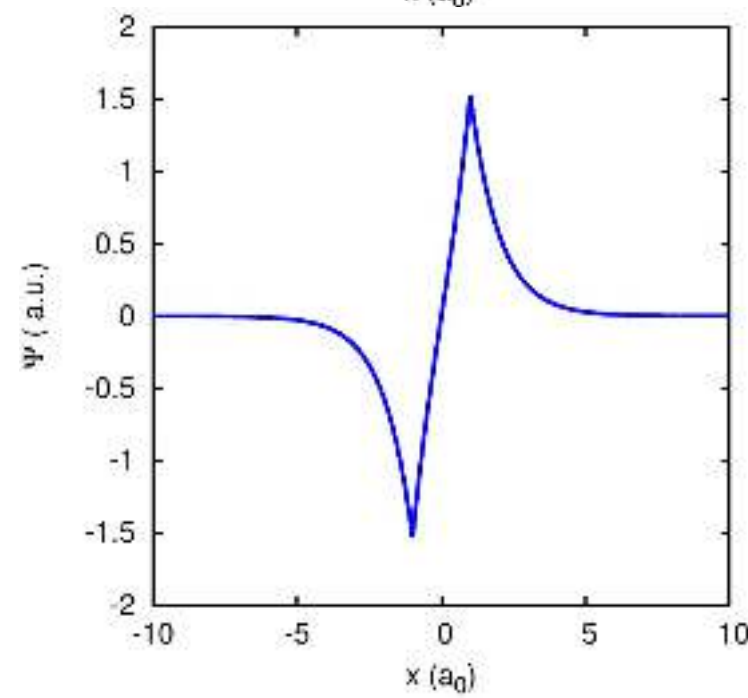
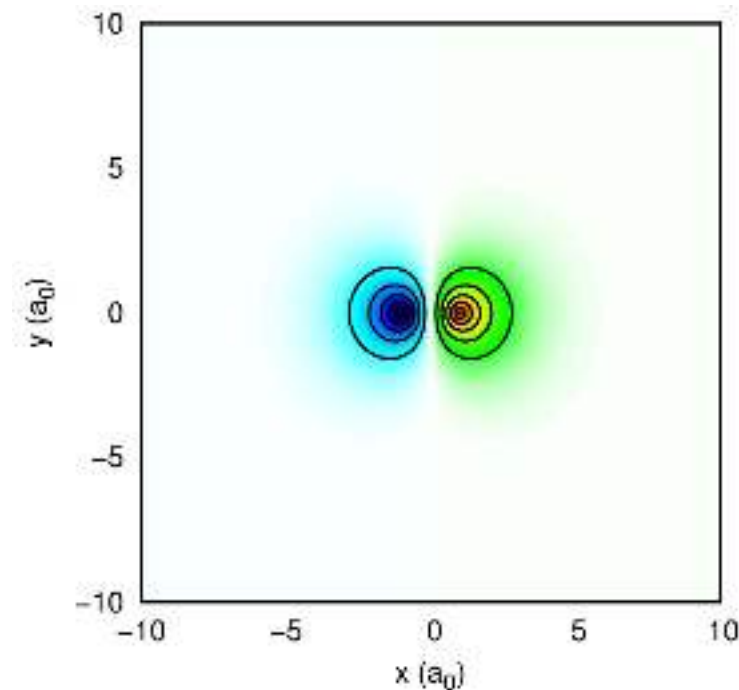
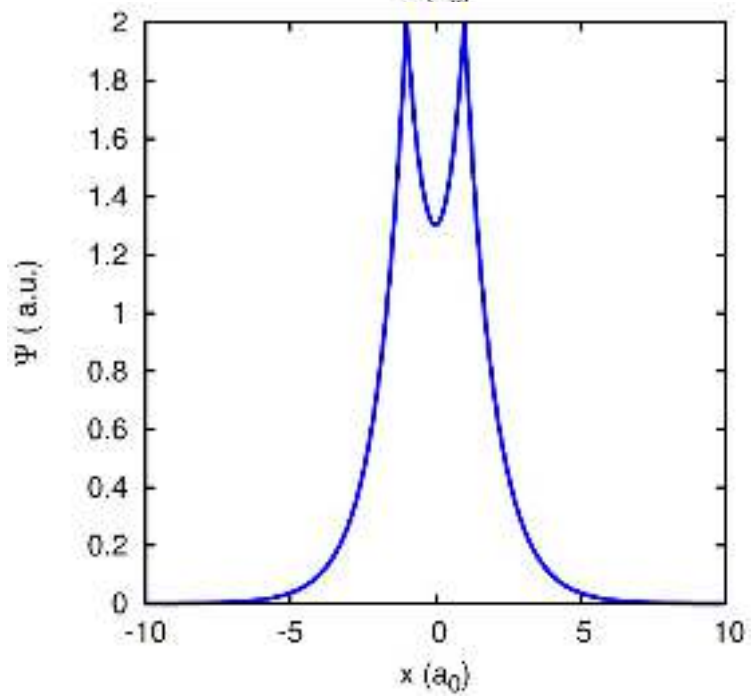
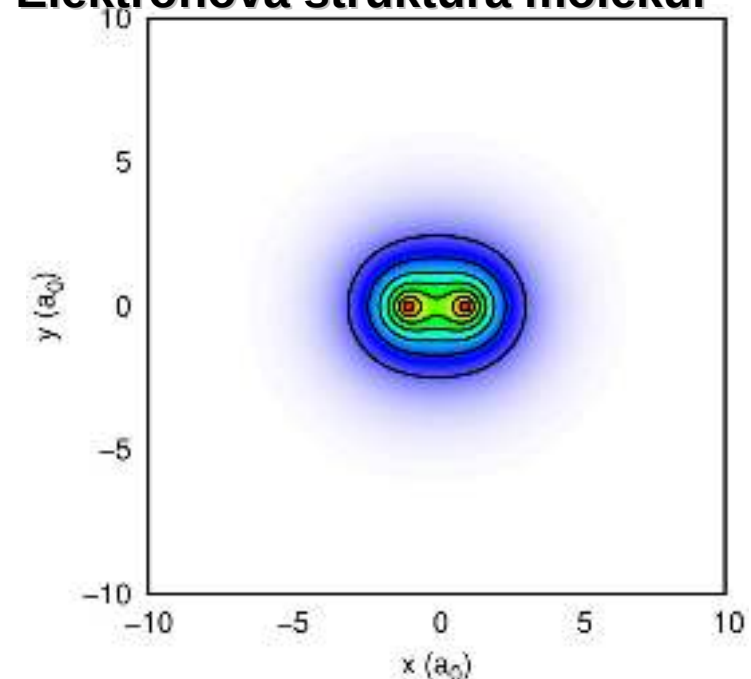


$R'=3a_0$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+



$R'=1a_0$

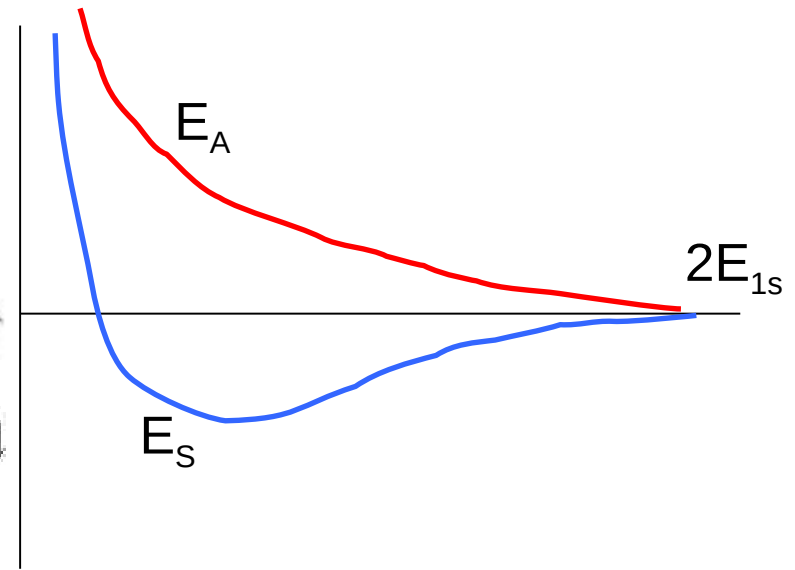
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – molekula H_2

$2 \times H_2^+$ a přidání členu $\frac{e'^2}{r_{ij}}$

pro elektron celkově: $\Psi = \psi\chi$

$\psi = \psi_A\chi_S = \psi_A\chi_{\uparrow\uparrow}$
 $\psi = \psi_S\chi_A = \psi_S\chi_{\uparrow\downarrow}$



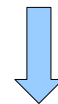
LCAO: - kvantitativně ne zcela přesná
+ dobrý kvalitativní popis
+ zobecnění pro mnohoatomové molekuly

CH_4

$$|\psi\rangle = C_S|2s\rangle + C_x|2p_x\rangle + C_y|2p_y\rangle + C_z|2p_z\rangle + \\ + C_1|1s(1)\rangle + C_2|1s(2)\rangle + C_3|1s(3)\rangle + C_4|1s(4)\rangle$$

8 parametrů lze určit
variačním principem

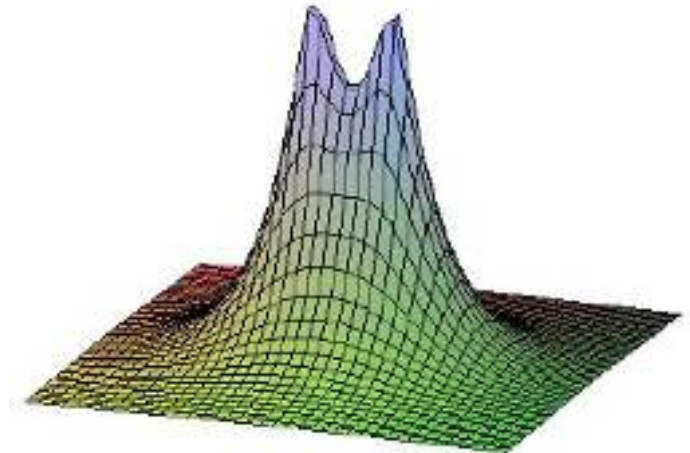
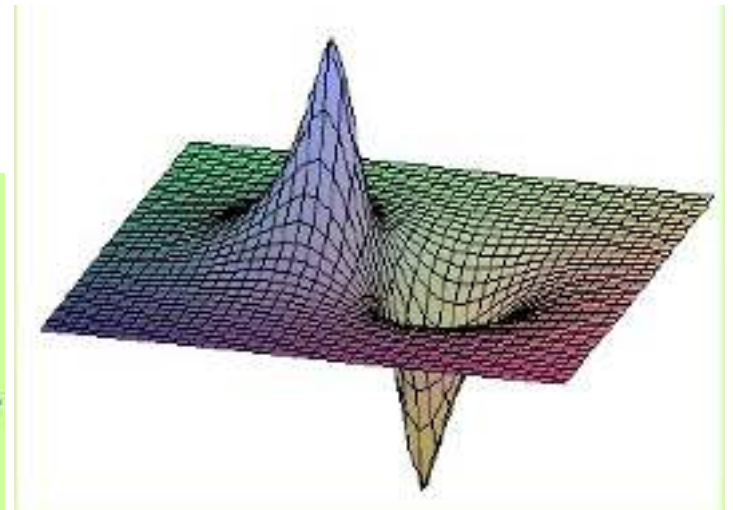
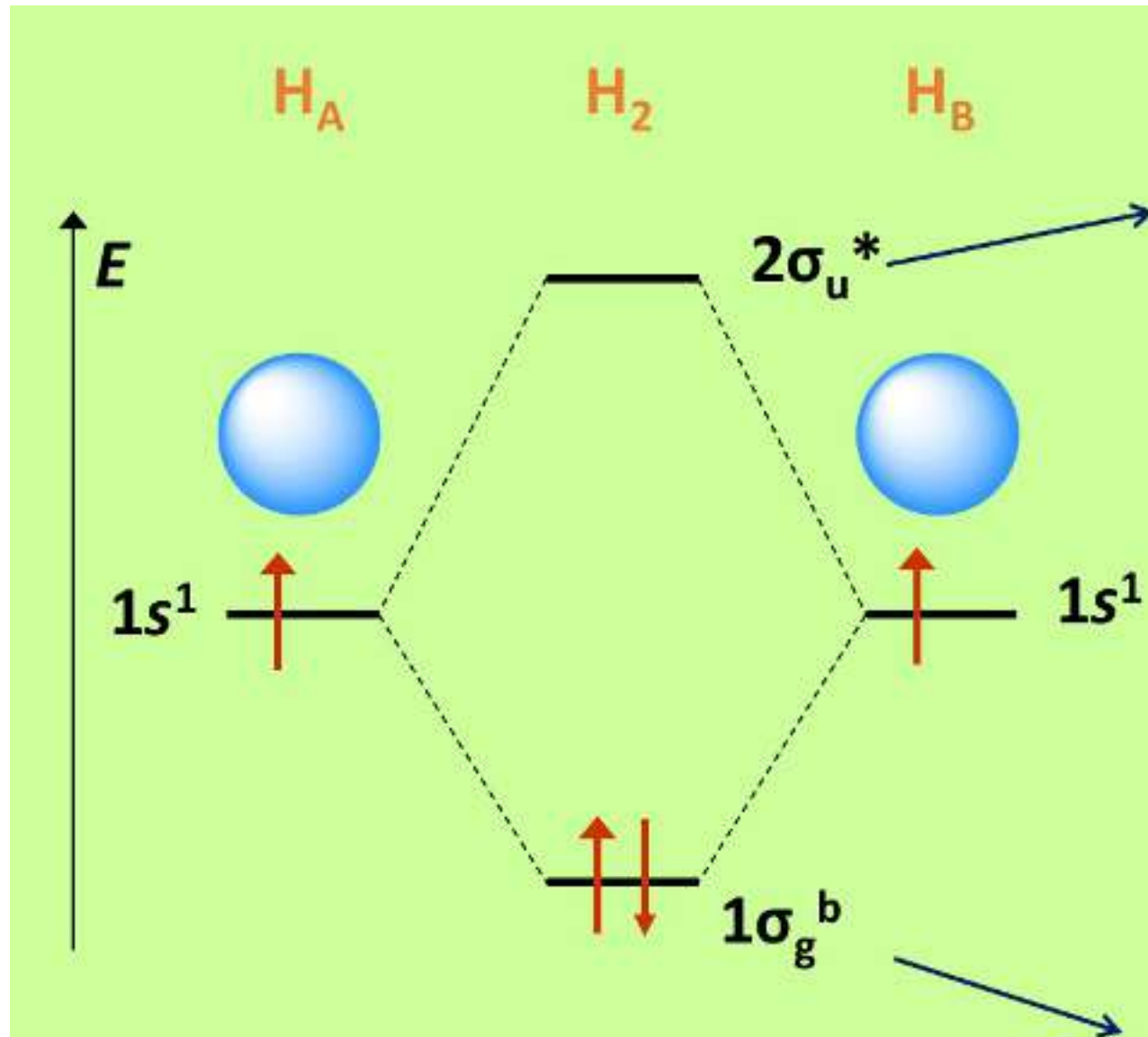
symetrie



zjednodušení

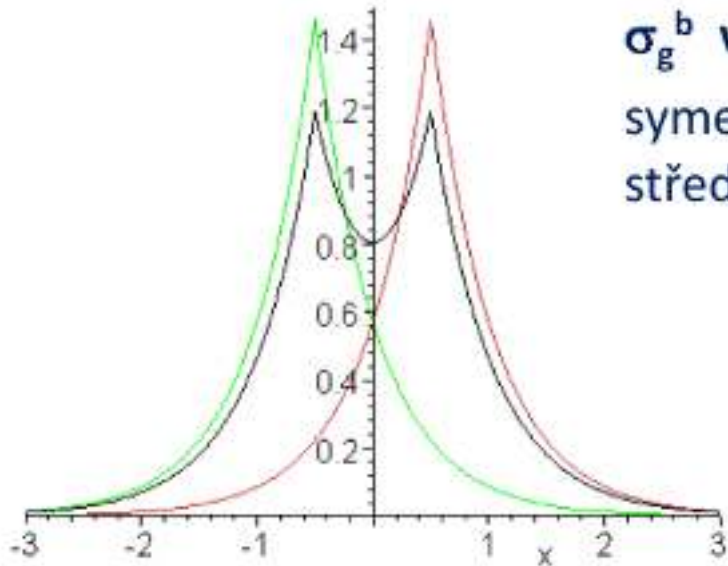
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



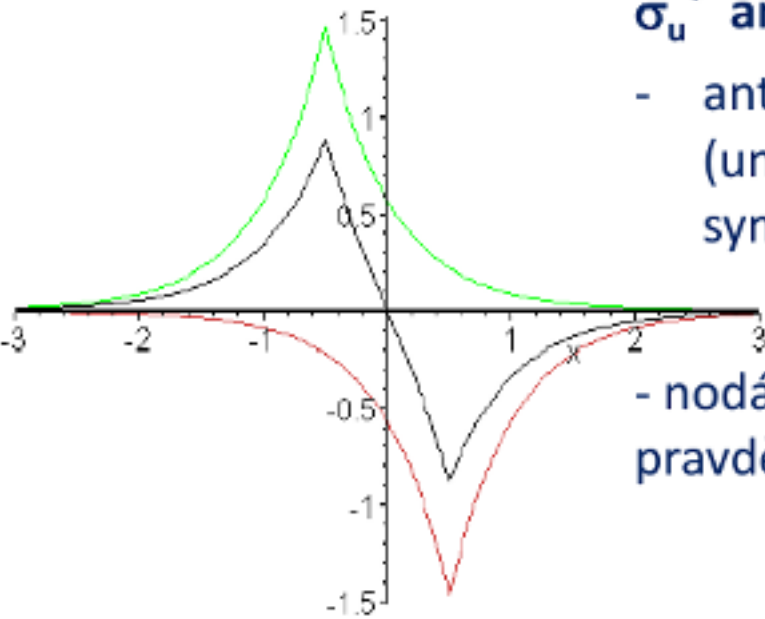
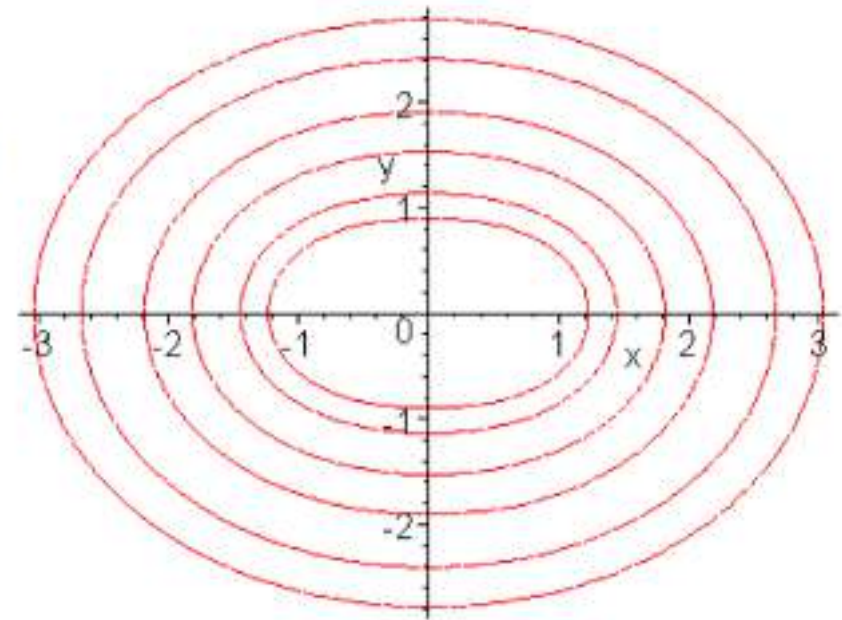
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



σ_g^b vazebný MO

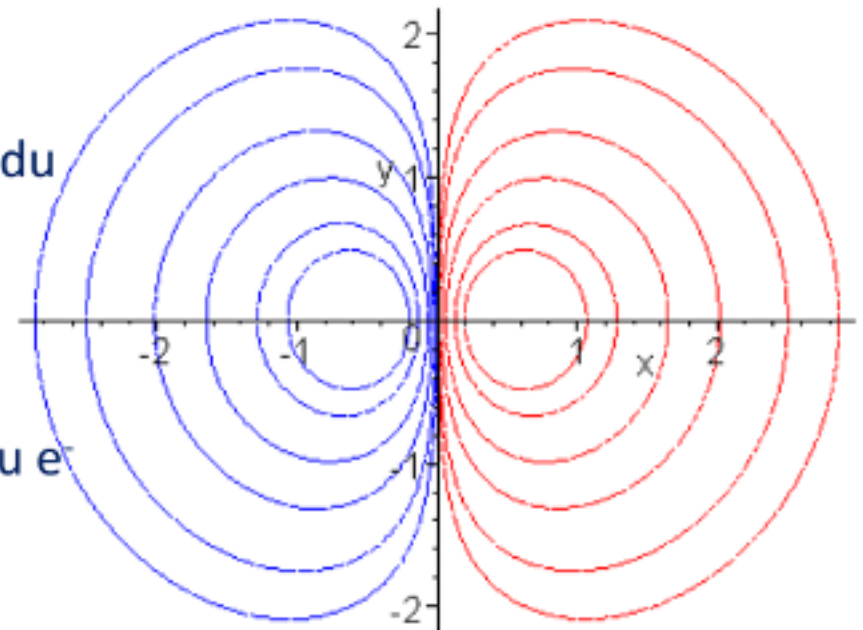
symetrický (gerade) podle
středu symetrie



σ_u^* antivazebný MO

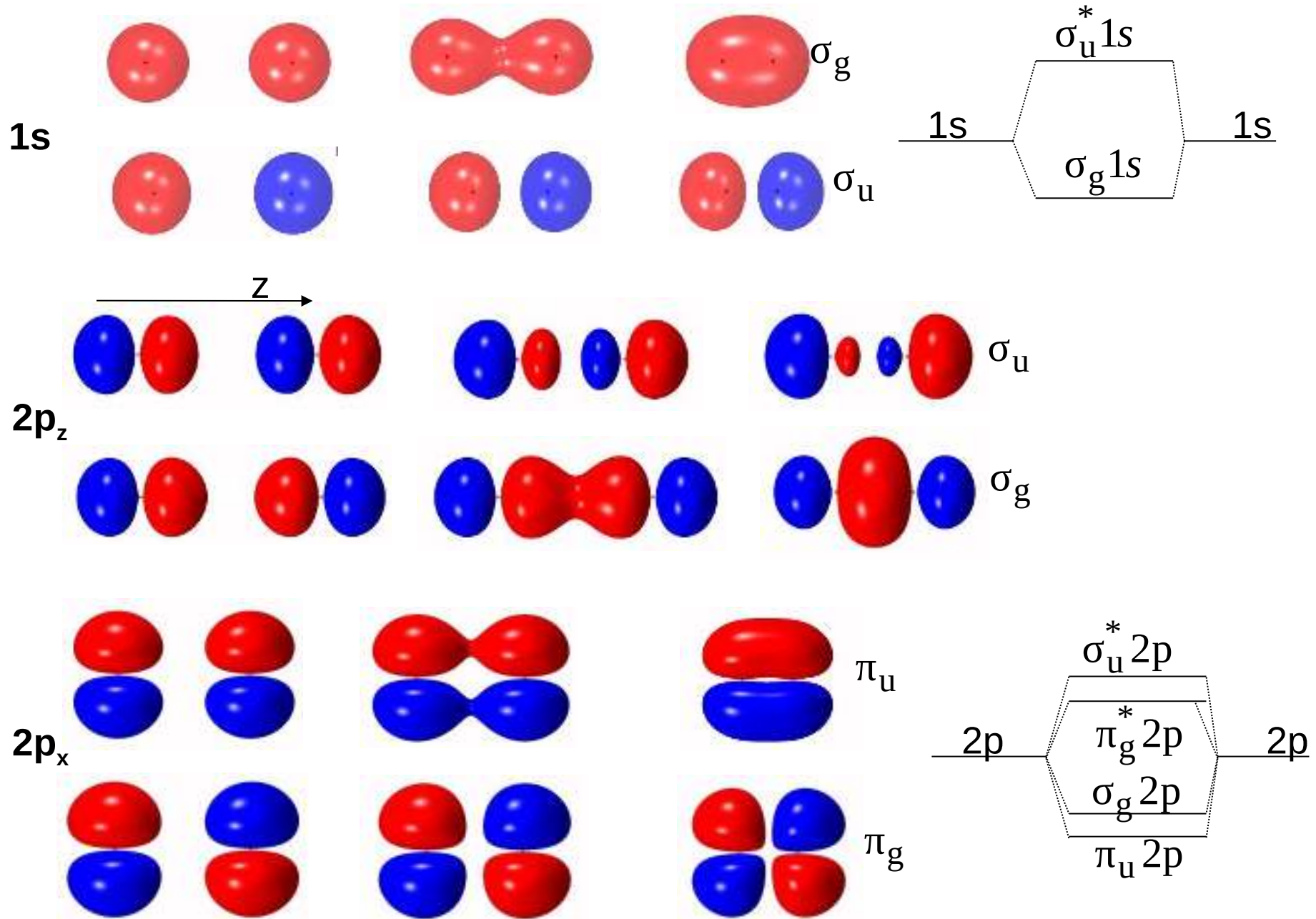
- antisymetrický
(ungerade) podle středu
symetrie

- nodální rovina – nulová
pravděpodobnost výskytu e⁻



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – orbitály



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

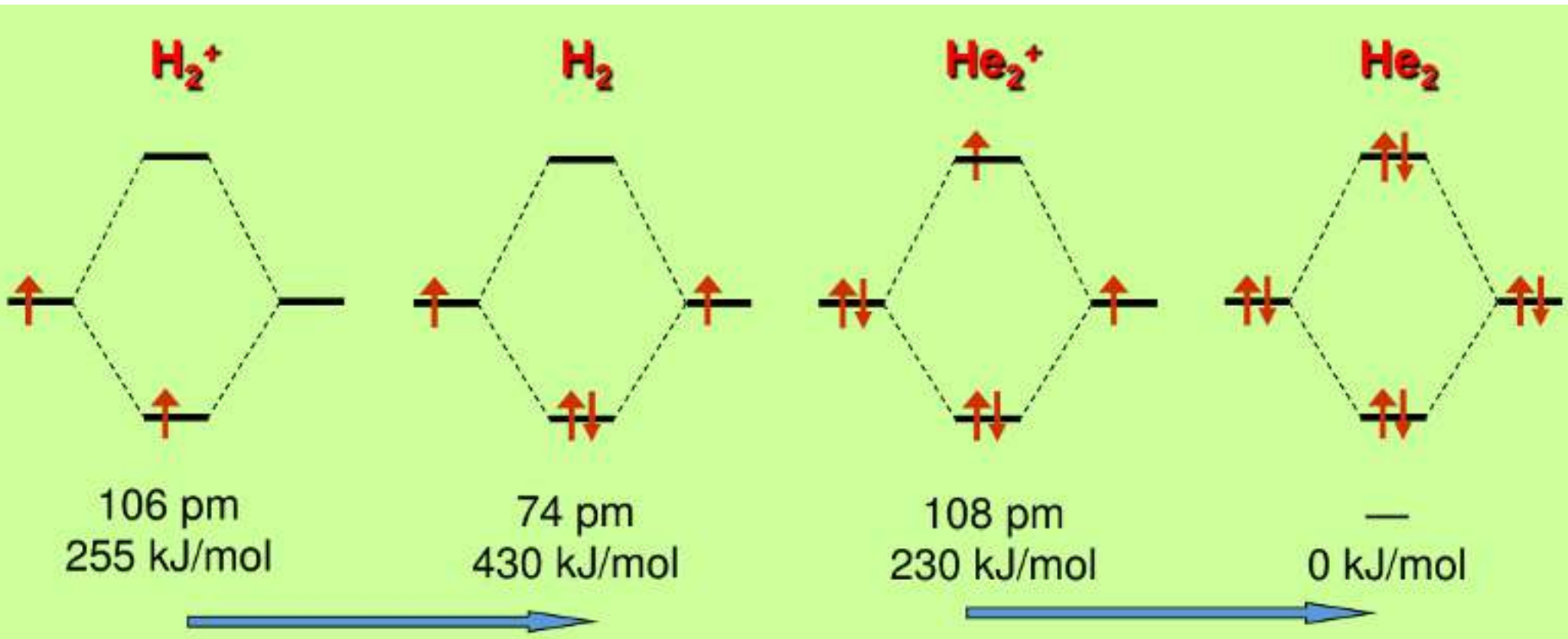
řád vazby: (počet e- ve vazebných MO - počet e- v nevazebných MO)/2

0.5

1

0.5

0



roste řád vazby
roste energie vazby
délka vazby se zkracuje

klesá řád vazby
klesá energie vazby

obsazování MO elektrony - Hundova pravidla a Pauliho vylučovací princip

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

- podmínky kombinace AO: 1. podobná energie atomových orbitalů
2. dostatečný překryv
3. vhodná symetrie atomových orbitalů

vznik vazebného a nevazebného MO

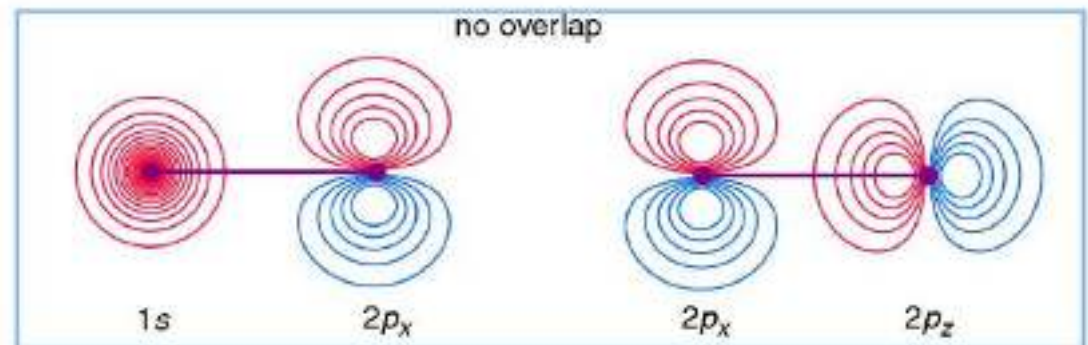
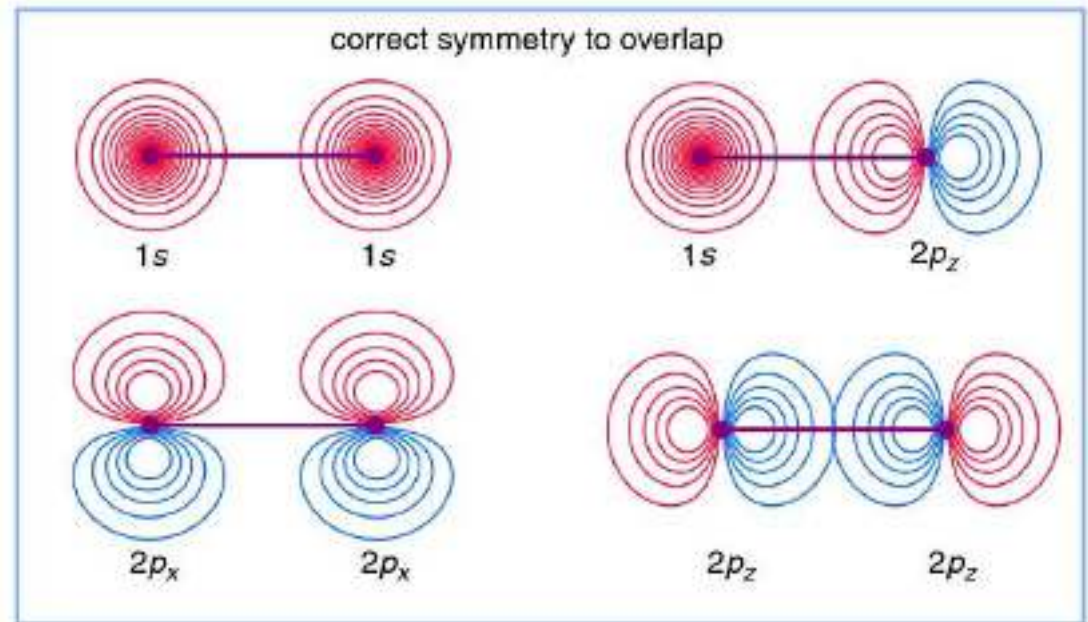
$$S > 0 \quad S < 0$$

neúčinný překryv AO

$$S \sim 0$$

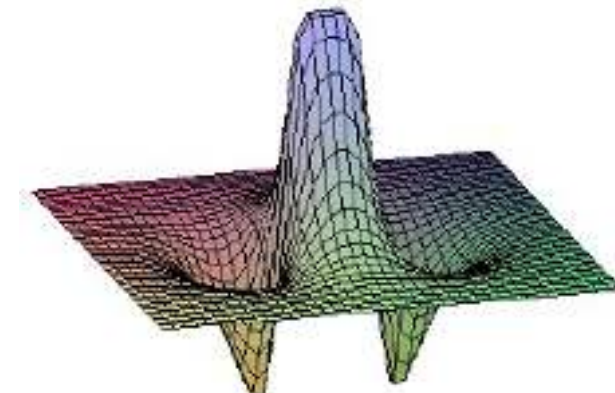
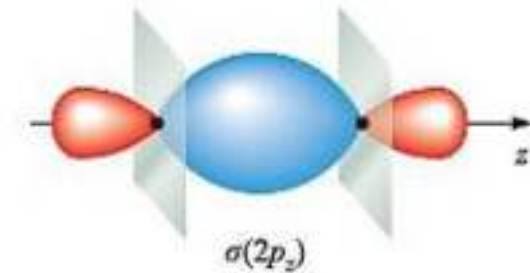
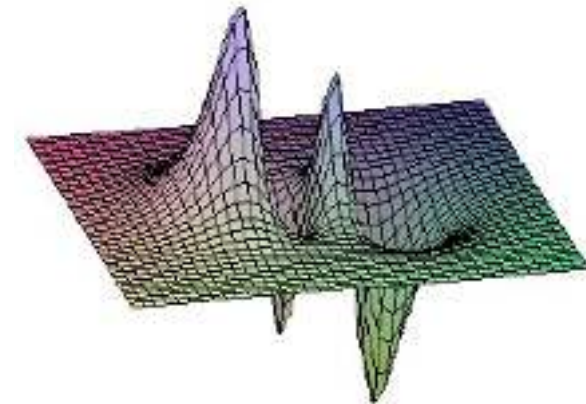
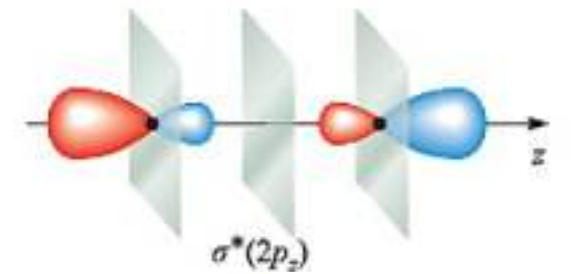
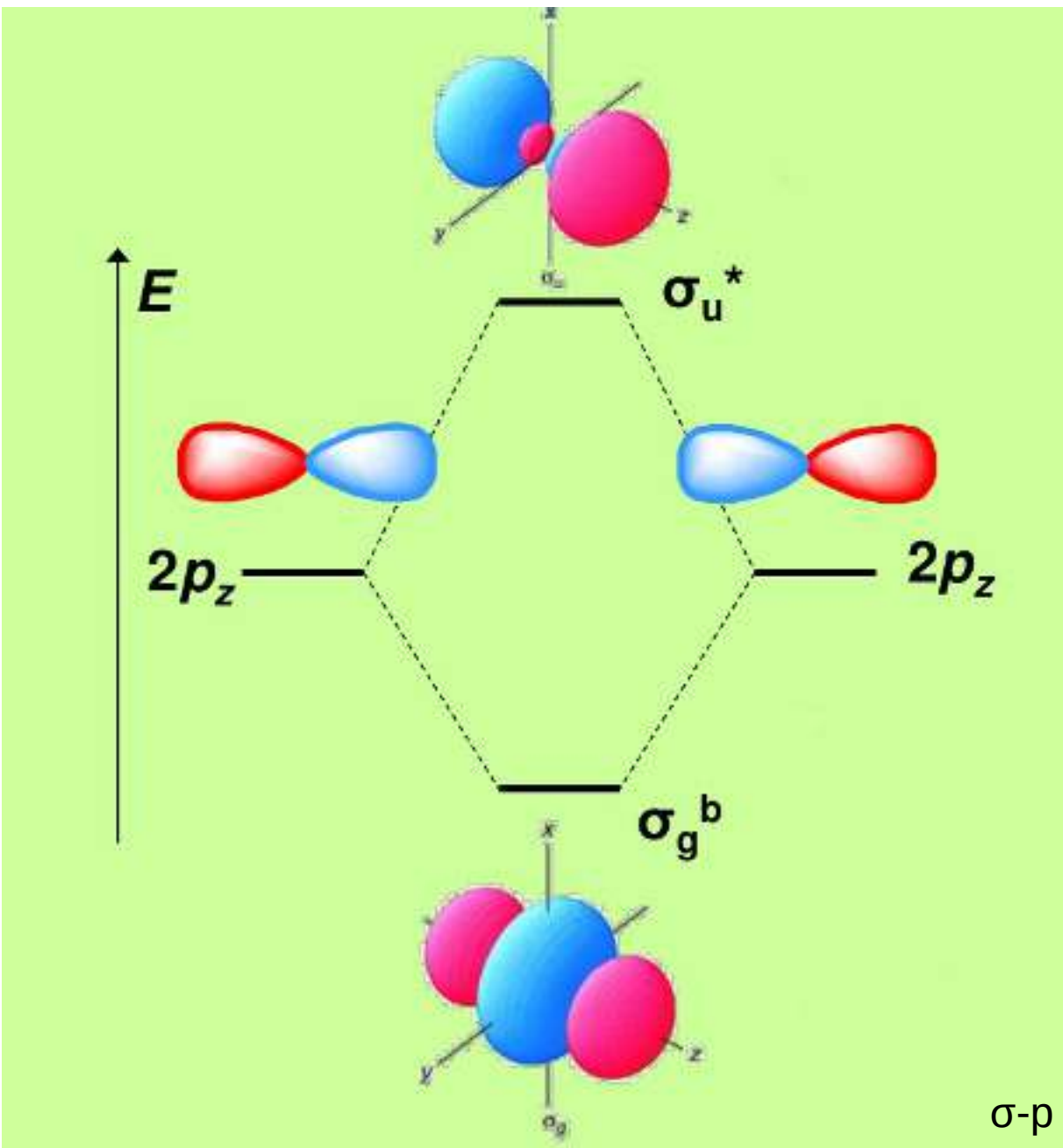


nevazebné MO



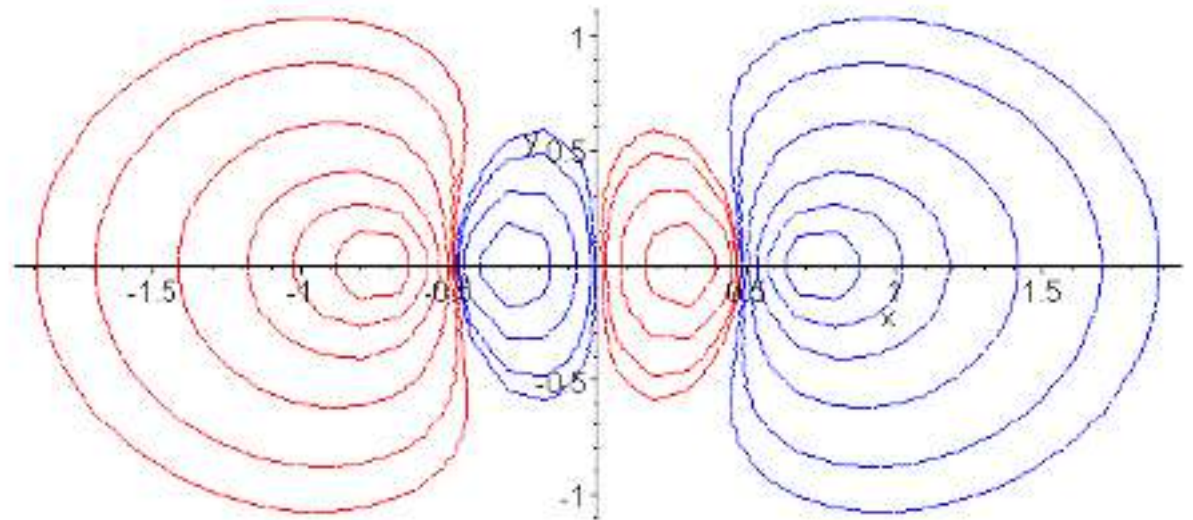
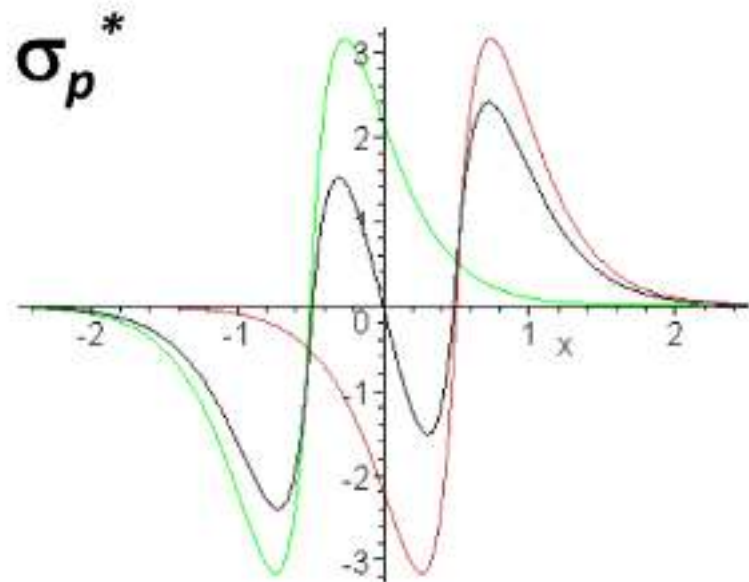
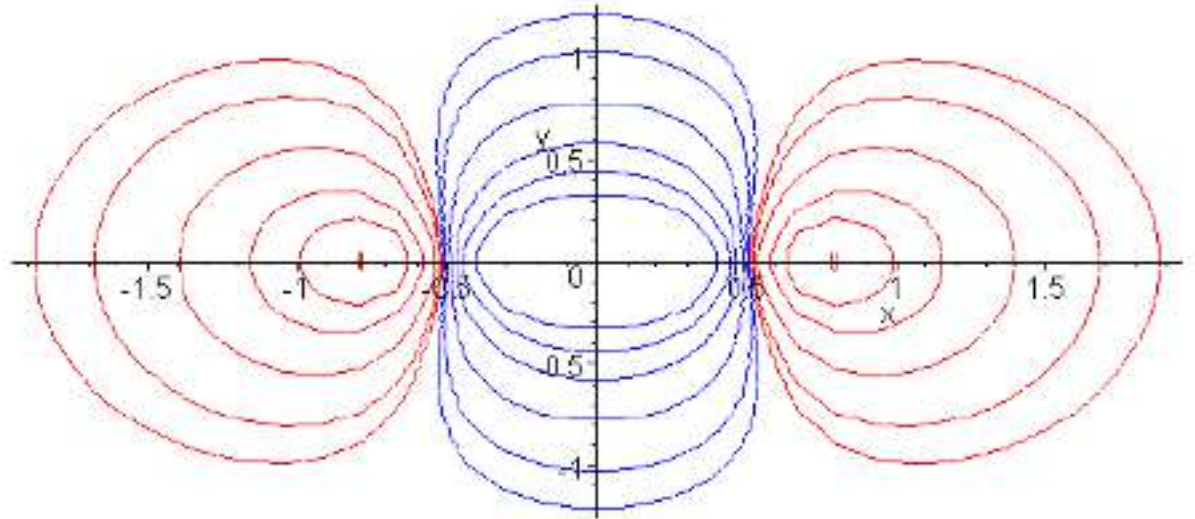
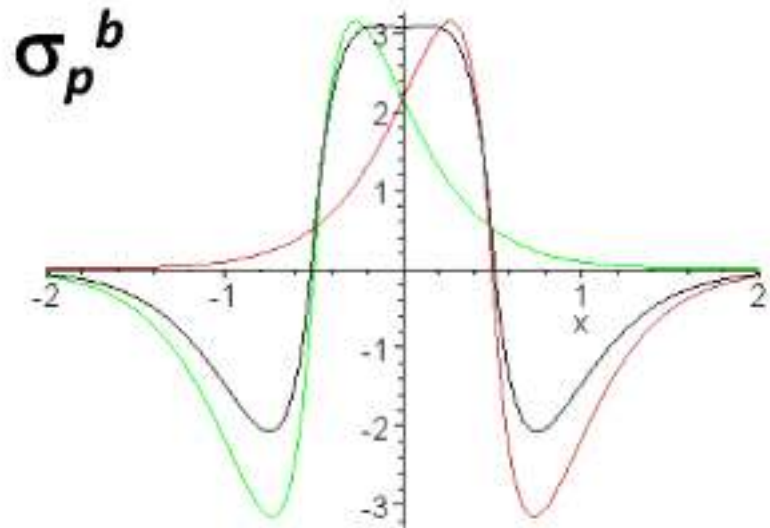
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



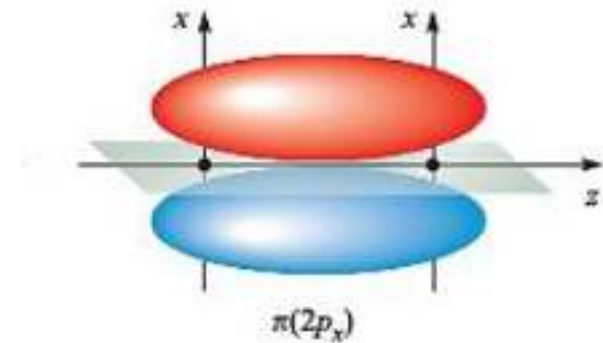
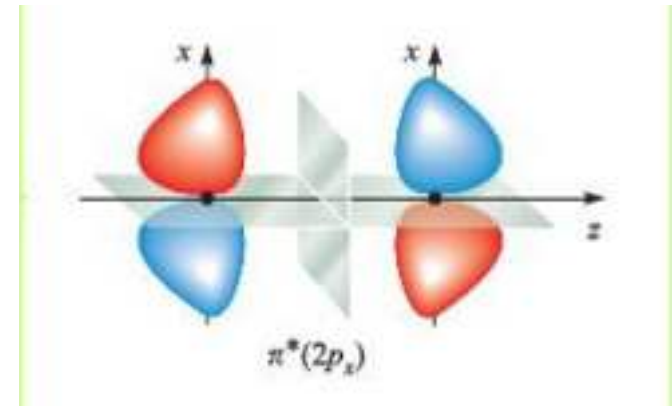
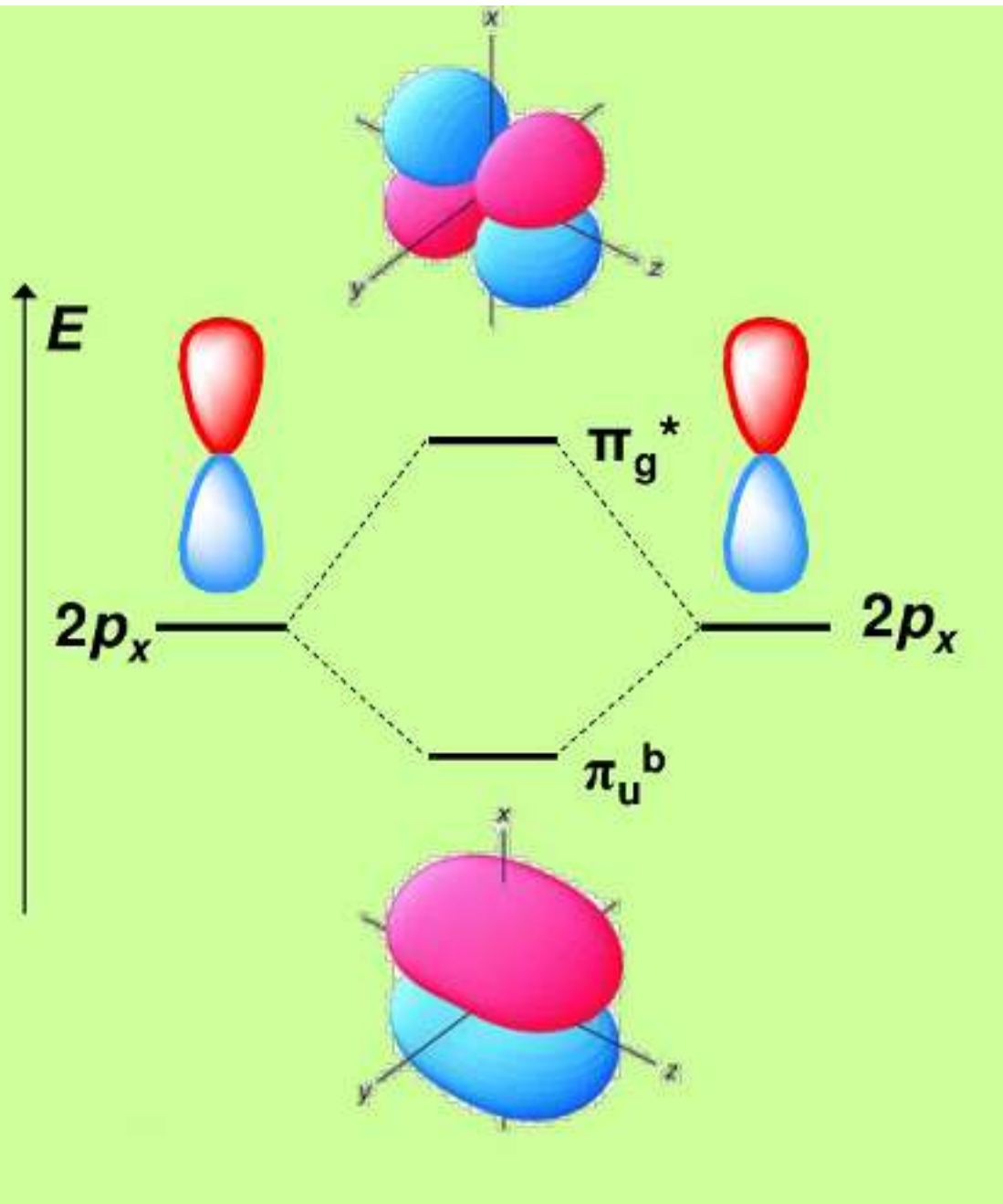
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

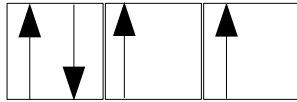
Elektronová struktura molekul



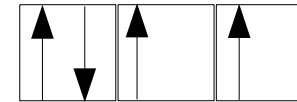
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

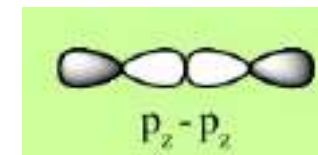
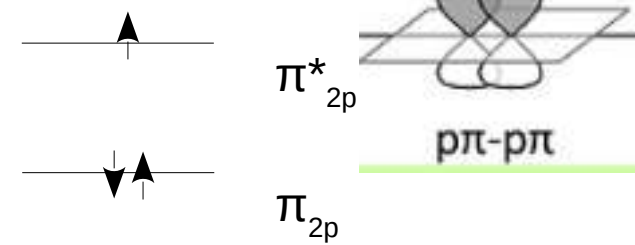
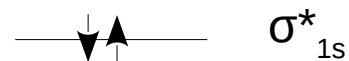
O $1s^2 2s^2 2p^4$



O $1s^2 2s^2 2p^4$



_____ σ_{2p}^*



↑ E



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

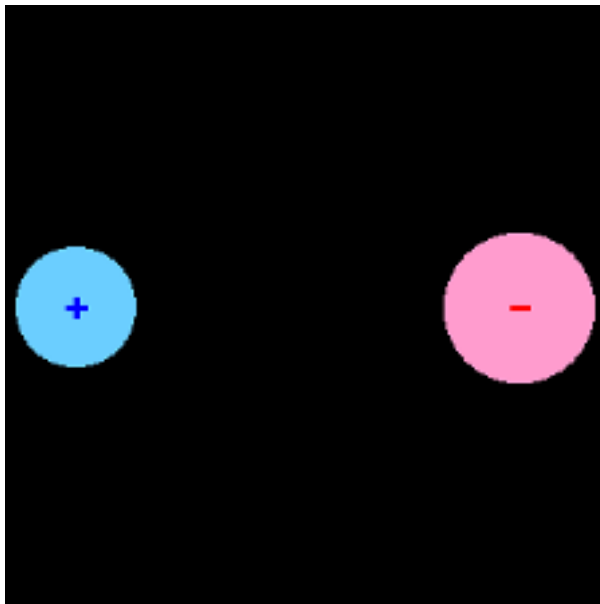
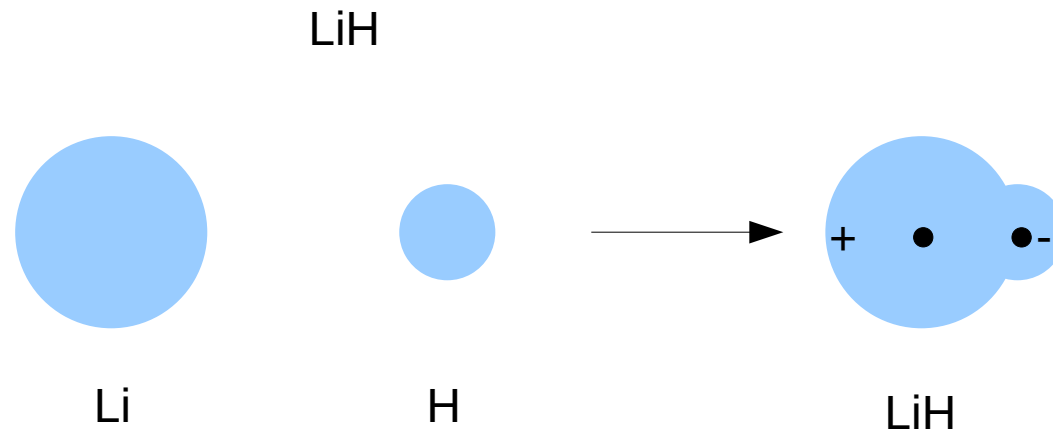
→ Atomový poloměr se zmenšuje → Ionizační energie vzrůstá → Elektronegativita vzrůstá →

Skupina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Perioda																			
1	H 2,20																		He 3,89
2	Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98		Ne 3,67
3	Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16		Ar 3,3
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96		Kr 3,00
5	Rb 0,82	Sr 0,99	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66		Xe 2,6
6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2		Rn 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus		Uuo
Lanthanoidy	*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27			
Aktinoidy	**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,291			

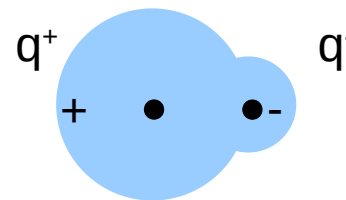
elektronegativita – relativní snaha přitahovat sdílené (vazebné) elektrony

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

H	
2.20	
Li	Be
0.98	1.57
Na	Mg
0.93	1.31
K	Ca



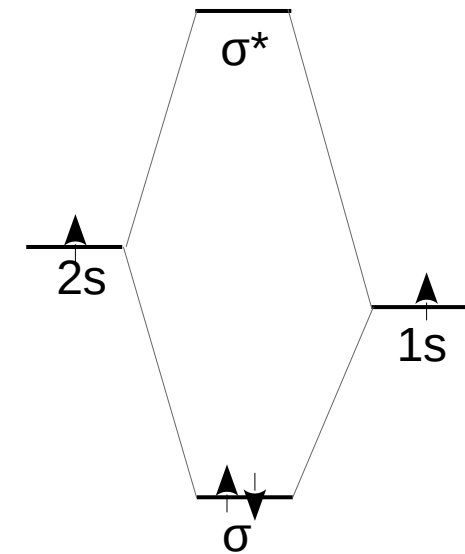
$$\vec{\mu}_D = qe\vec{r}$$



$$\vec{r} \quad 1.595 \text{ \AA}$$

$$\mu_D = 5.88 \text{ Debye}$$

$$1 \text{ Debye} = 3.3 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$



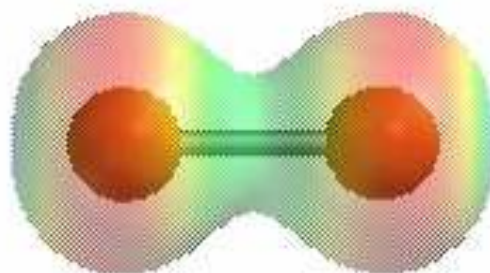
$$q_{LiH} = 0.786$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

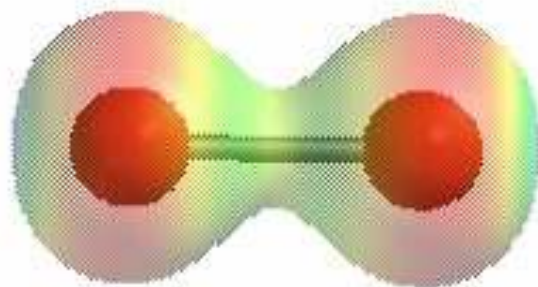
Elektronová struktura molekul



H₂



Cl₂

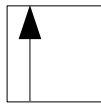


Br₂

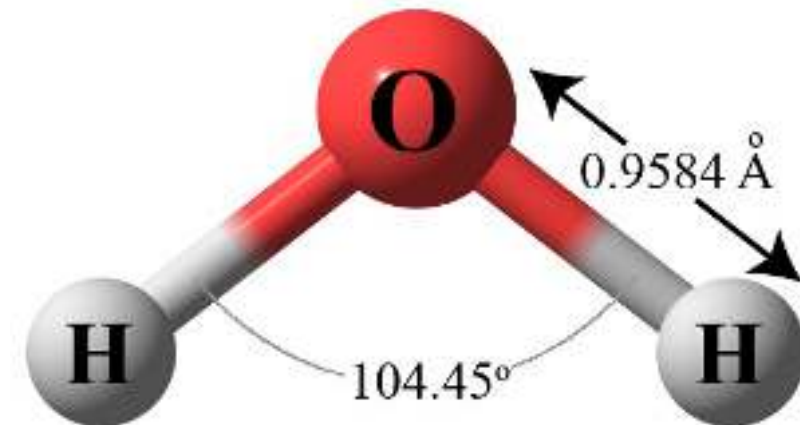
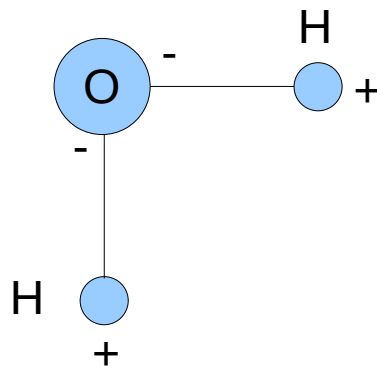
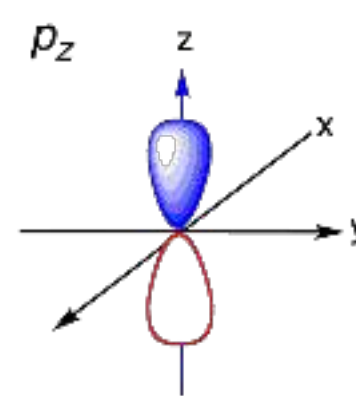
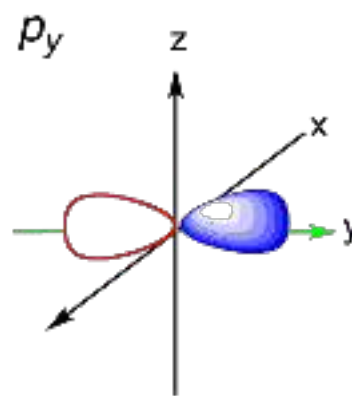
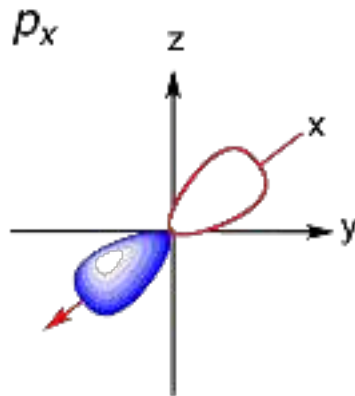
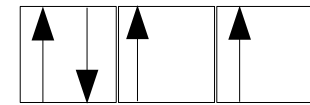
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

H 1s



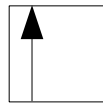
O $1s^2 2s^2 2p^4$



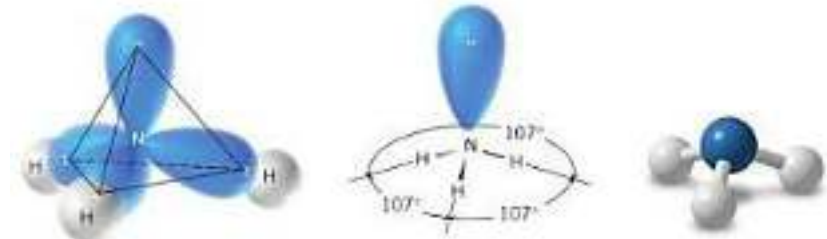
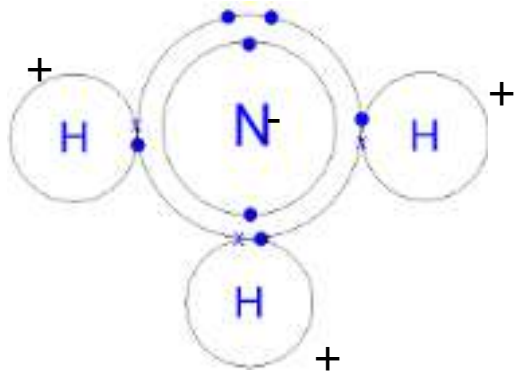
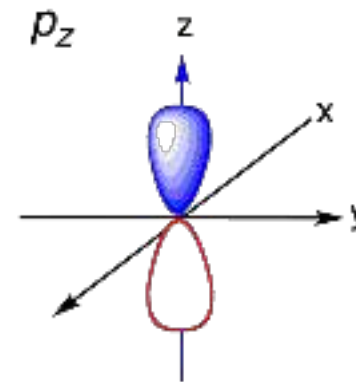
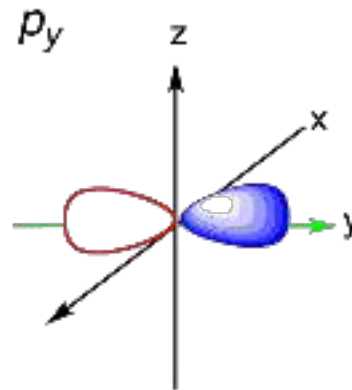
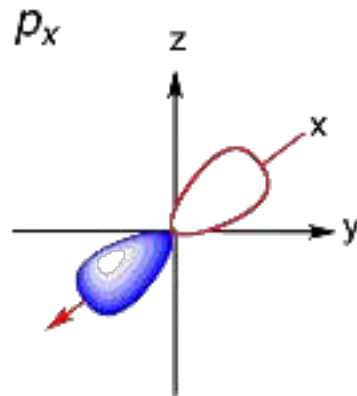
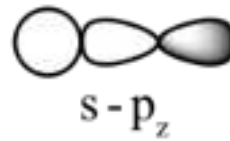
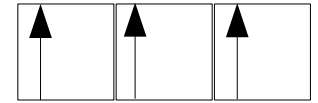
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

H 1s

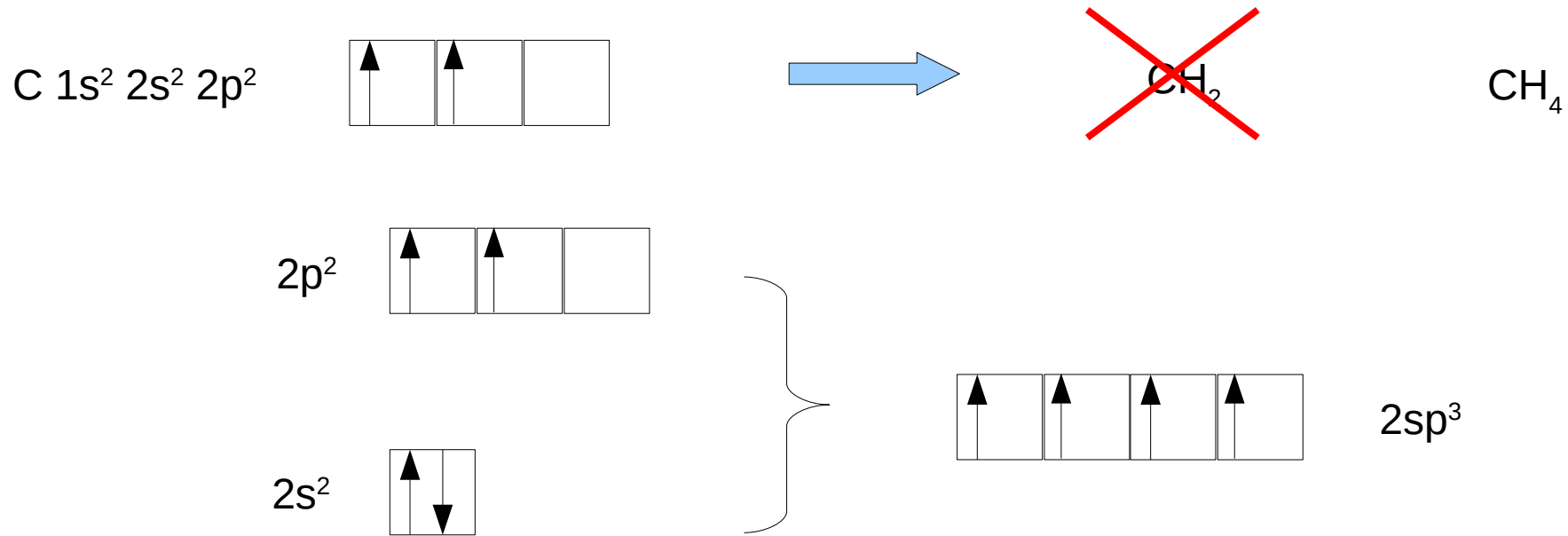


N $1s^2 2s^2 2p^3$



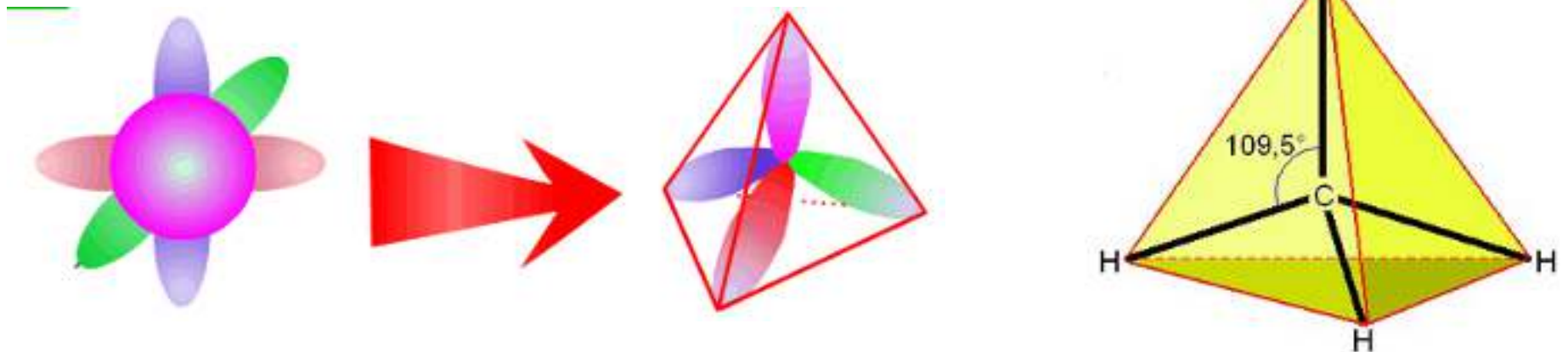
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



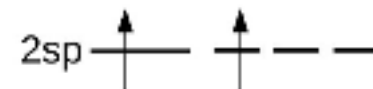
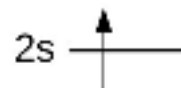
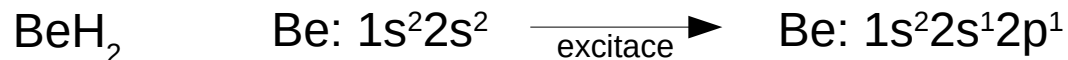
energetické sjednocení orbitalů s a p (mají různou energii)

hybridizace



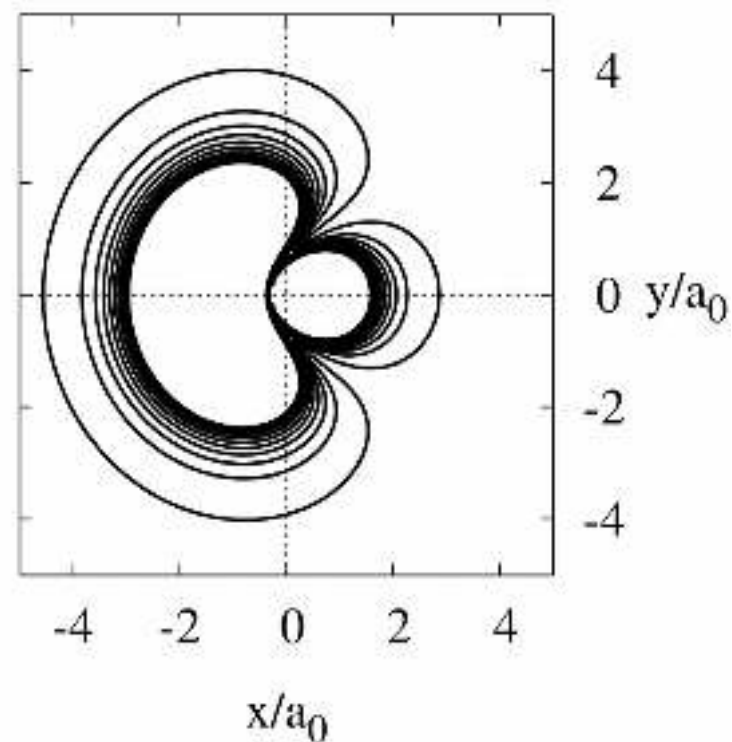
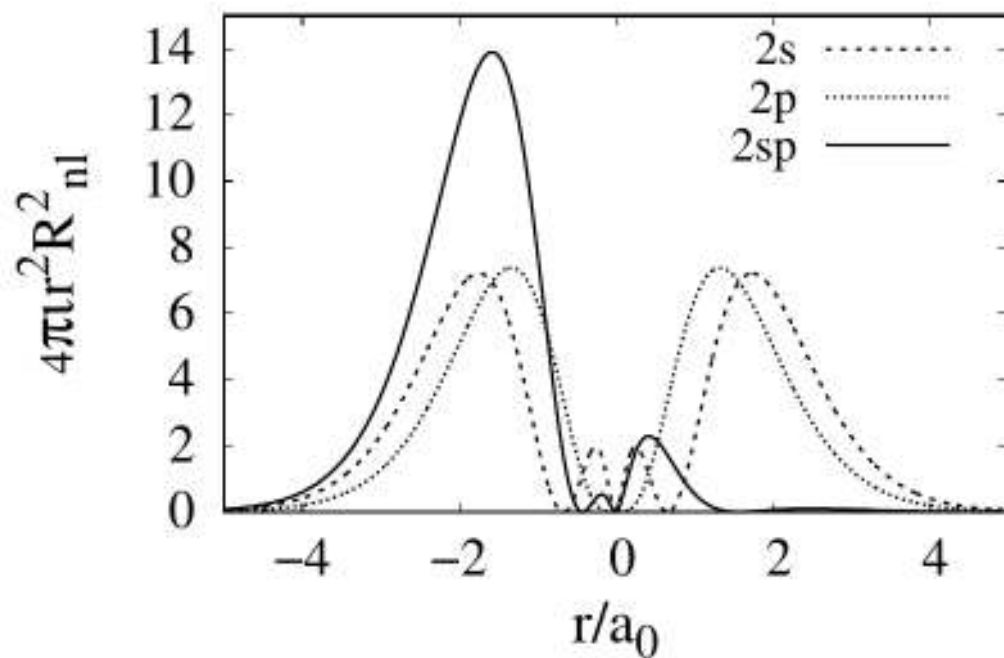
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



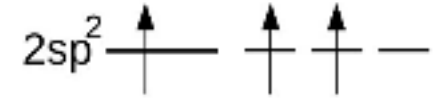
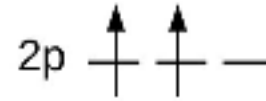
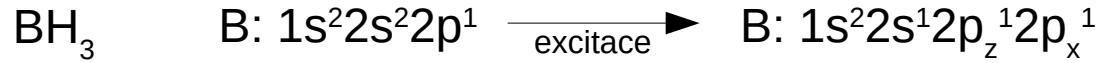
$$\psi_{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{2s} \pm \psi_{2p_z})$$

hybridní orbital *sp*



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

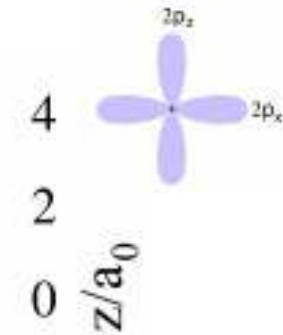
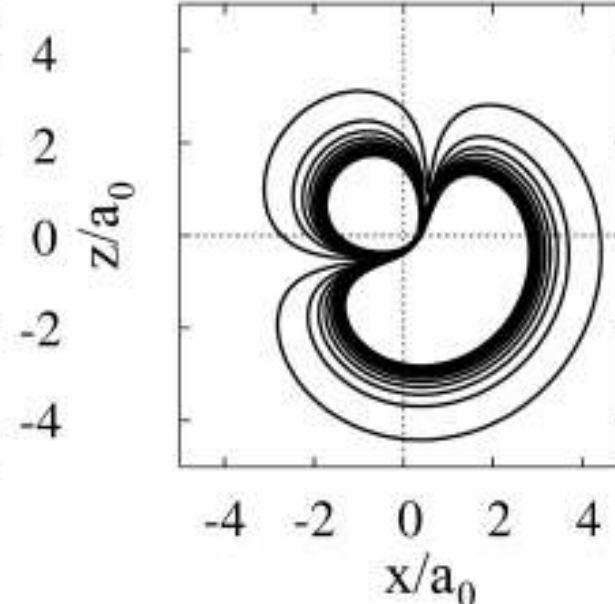
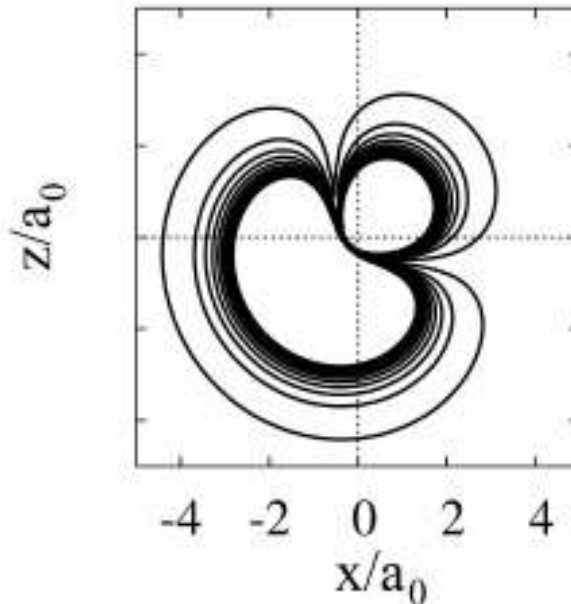
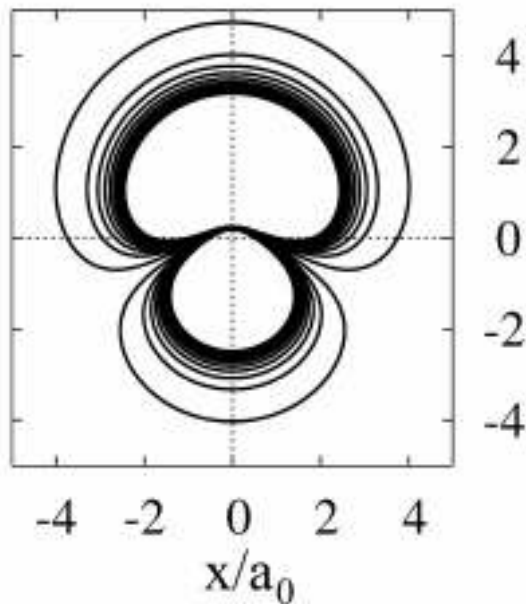


$$\psi_{sp^2,1} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{3}}\psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp^2,2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_x}$$

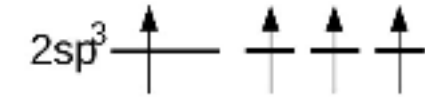
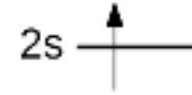
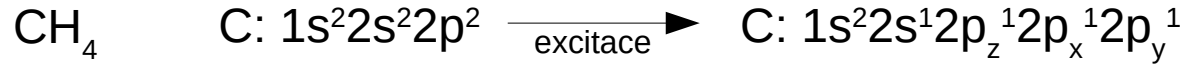
$$\psi_{sp^2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_z} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2p_x}$$

hybridní orbital sp^2



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



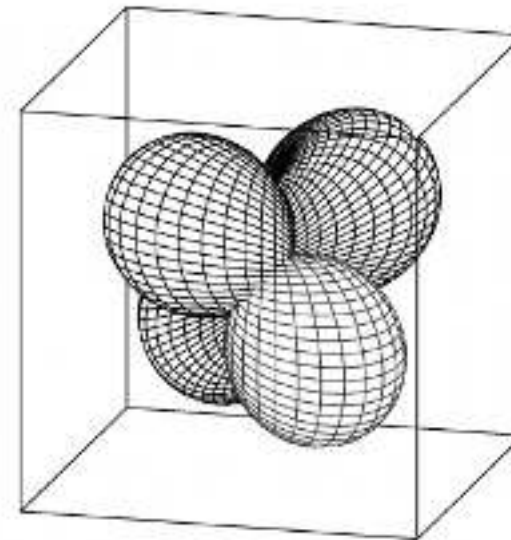
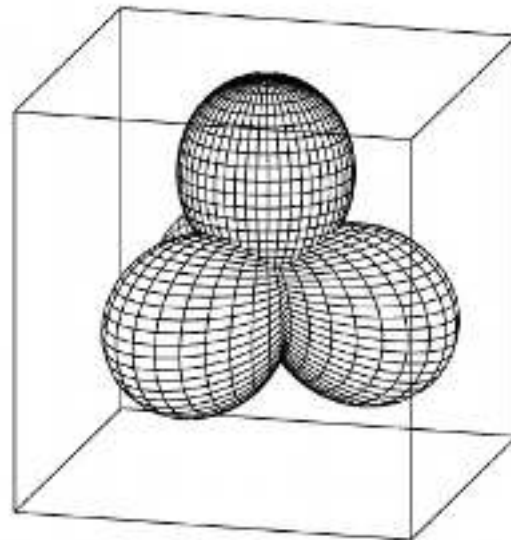
$$\psi_{sp^3,1} = \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{2p_z}$$

$$\psi_{sp^3,2} = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{12}}\psi_{2p_z} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_x}$$

$$\psi_{sp^3,3} = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{12}}\psi_{2p_z} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}$$

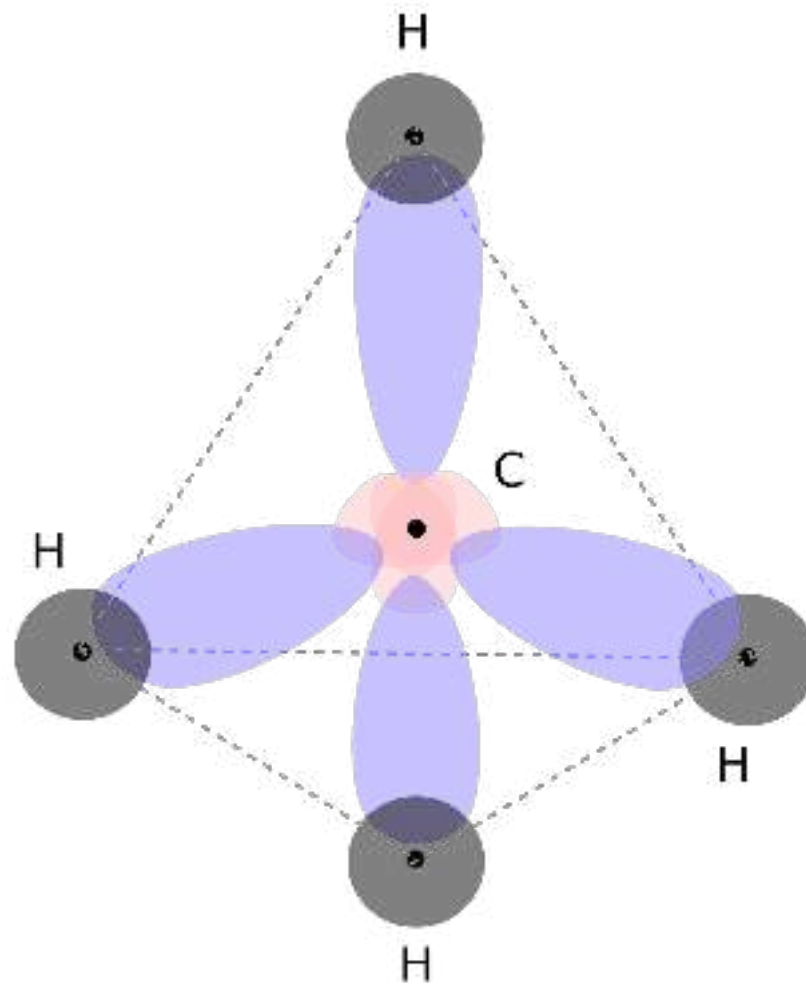
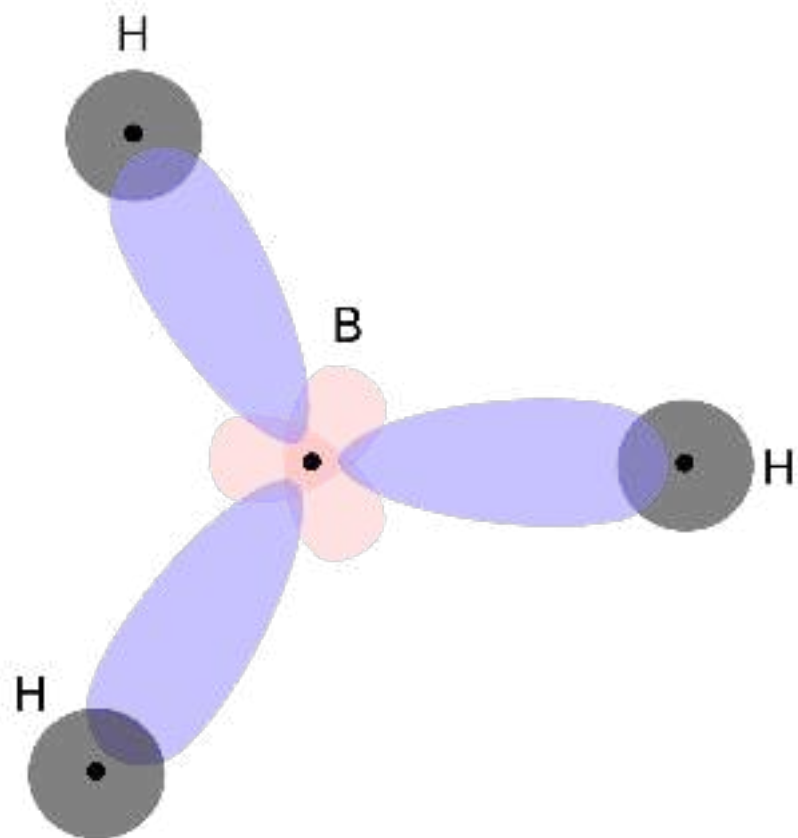
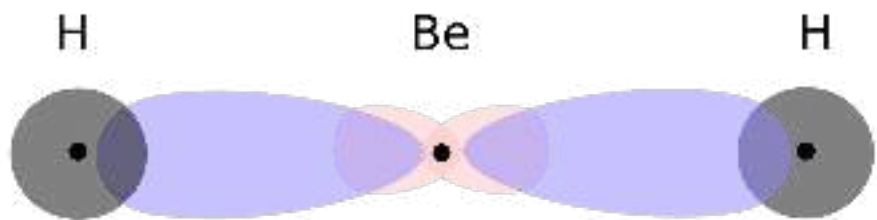
$$\psi_{sp^3,4} = \frac{1}{2}\psi_{2s} - \sqrt{\frac{1}{12}}\psi_{2p_z} - \sqrt{\frac{1}{6}}\psi_{2p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_{2p_y}$$

hybridní orbital sp³



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

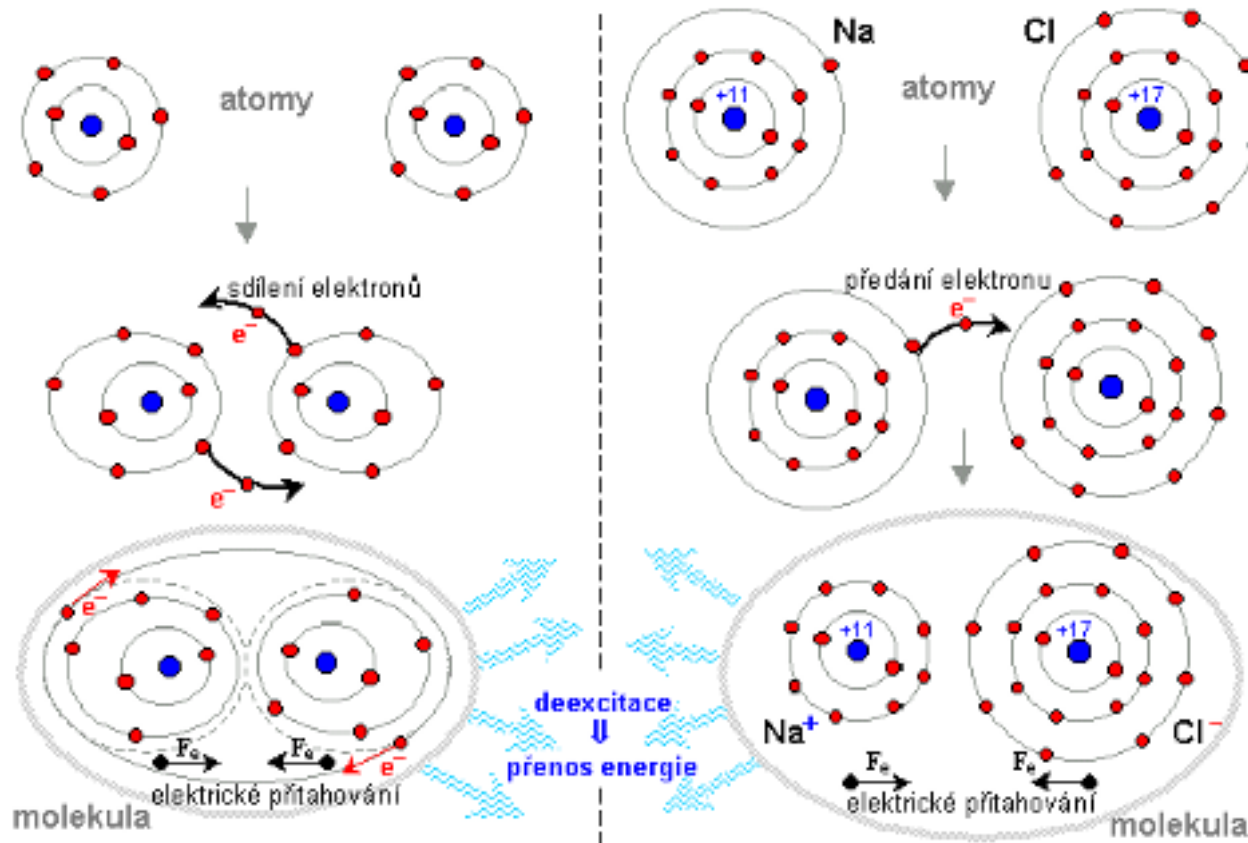
vazba mezi atomy

- kovalentní vazba (sdílené elektrony, H_2)
- iontová vazba (předání elektronu)

$$E_K = E(R_\alpha) - \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{atom}$$

molekula je stabilní $E_{K0} < 0$

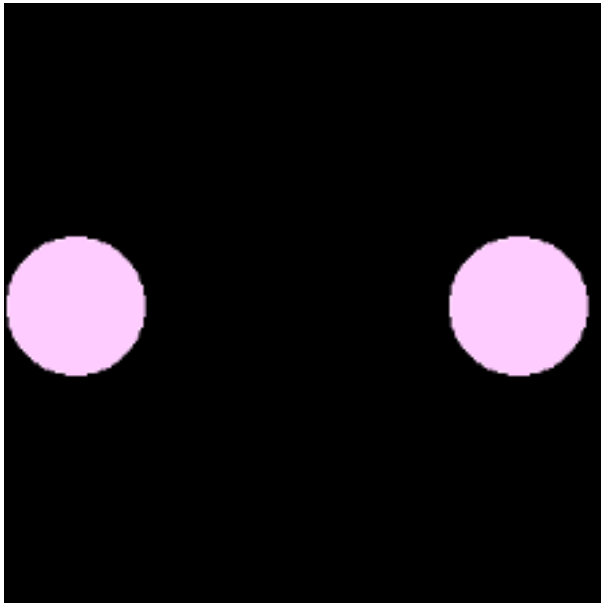
molekula není stabilní $E_{K0} > 0$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

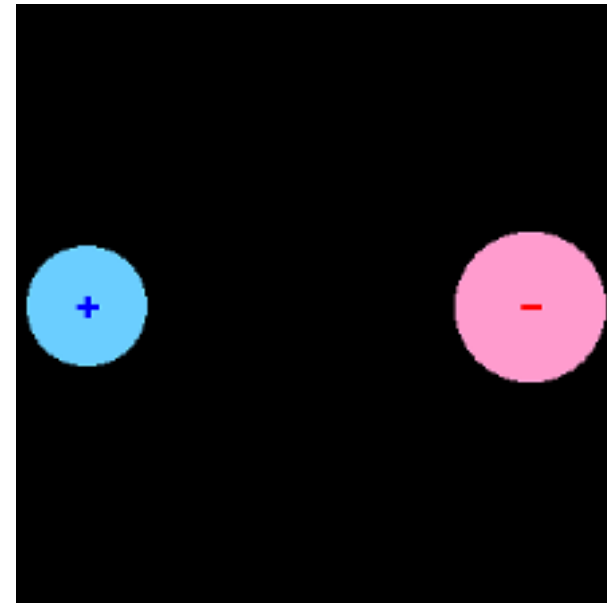
Elektronová struktura molekul

kovalentní vazba (sdílené elektrony, H₂)



elektronegativita

$\Delta X = 0 - 1.7$ nepolární molekula



$\Delta X > 1.7$ polární molekula

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – iontová vazba

elektronová afinita – energie uvolněná přidáním elektronu k atomu
("jak ochotně se atom stane aniontem")

ionizační energie – energie nutná k odebrání jednoho elektronu
("jak ochotně se atom stane kationtem")

F $2p^5$



Na $3s^1$



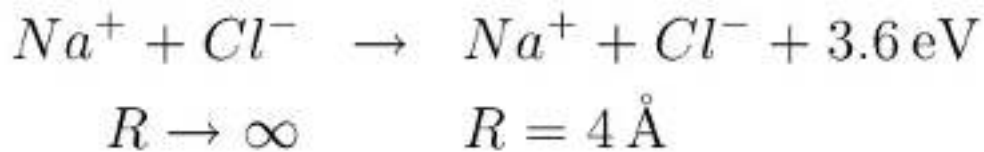
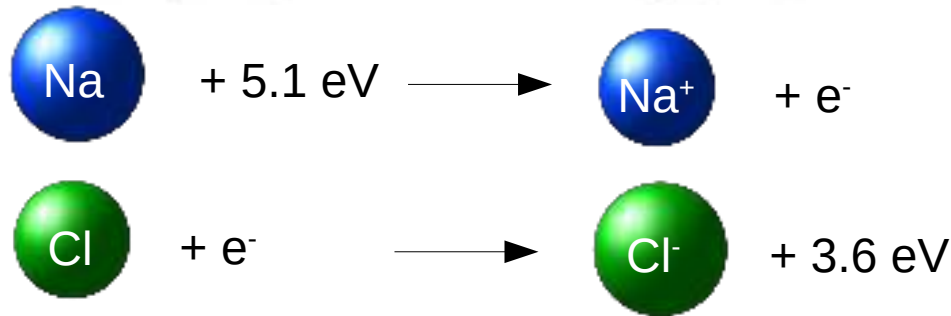
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – iontová vazba

elektronová afinita – energie uvolněná přidáním elektronu k atomu
("jak ochotně se atom stane aniontem")

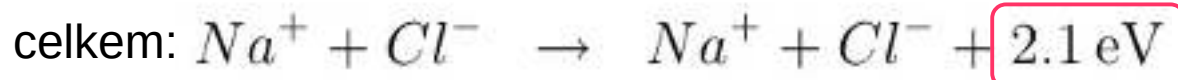
ionizační energie – energie nutná k odebrání jednoho elektronu
("jak ochotně se atom stane kationtem")

NaCl... $E_{ion}(Na) = 5.1 \text{ eV}$ $E_{afi}(Cl) = 3.6 \text{ eV}$



$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} = -3.6 \text{ eV}$$

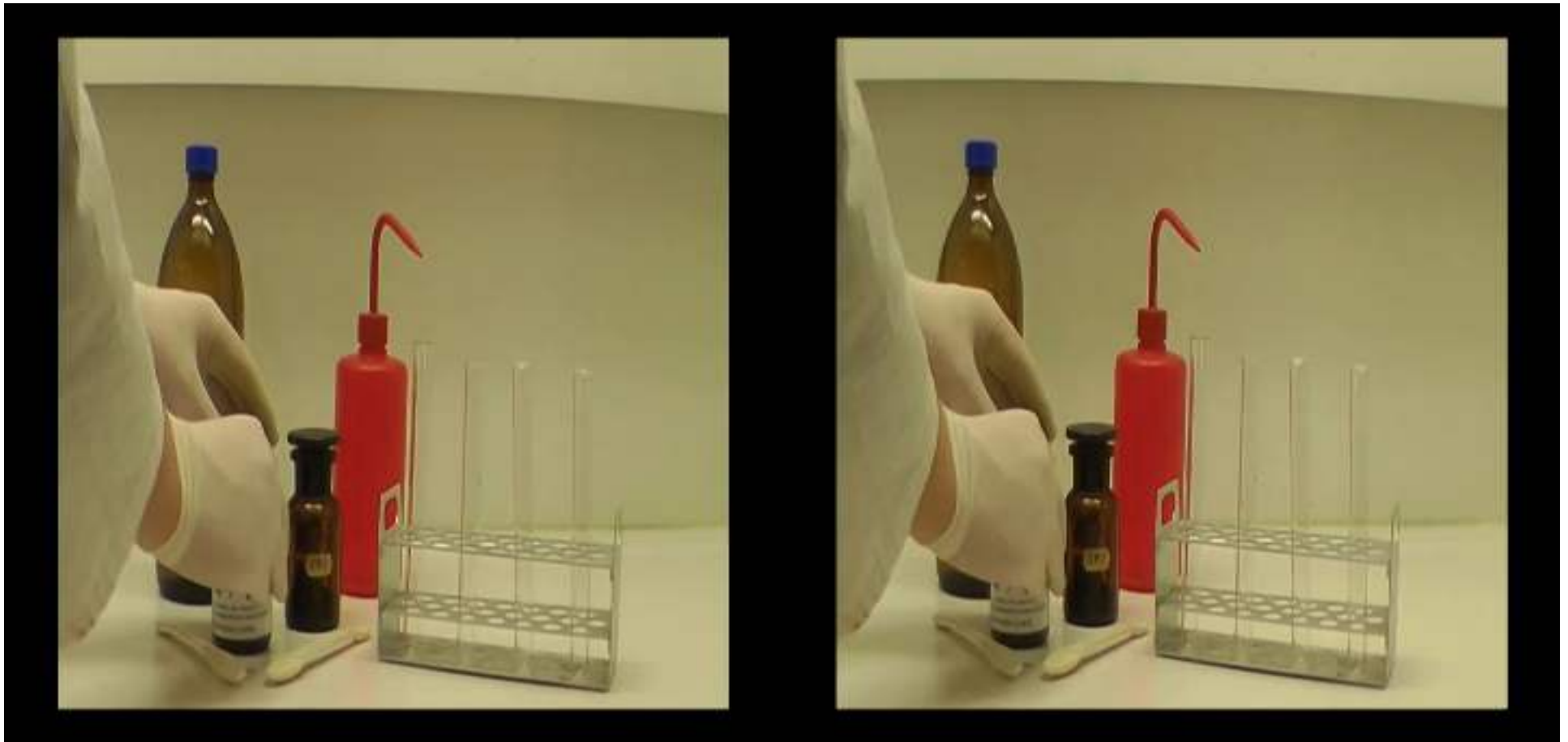
(energie uvolněná "přitažení"
iontů Na^+ a Cl^- z nekonečna
na $R=4\text{\AA}$)



"molekula" NaCl je stabilní... na její
odtržení atomů je potřeba vynaložit
práci

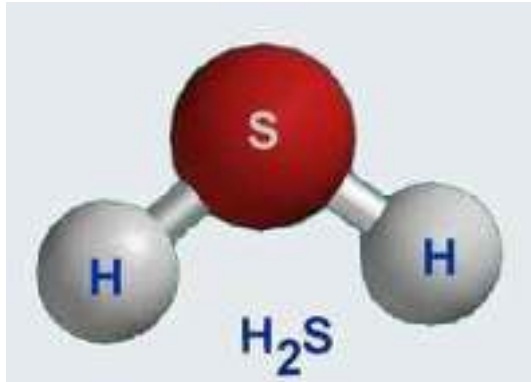
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

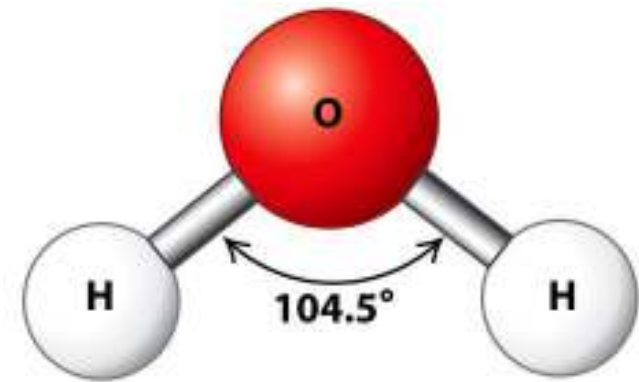


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

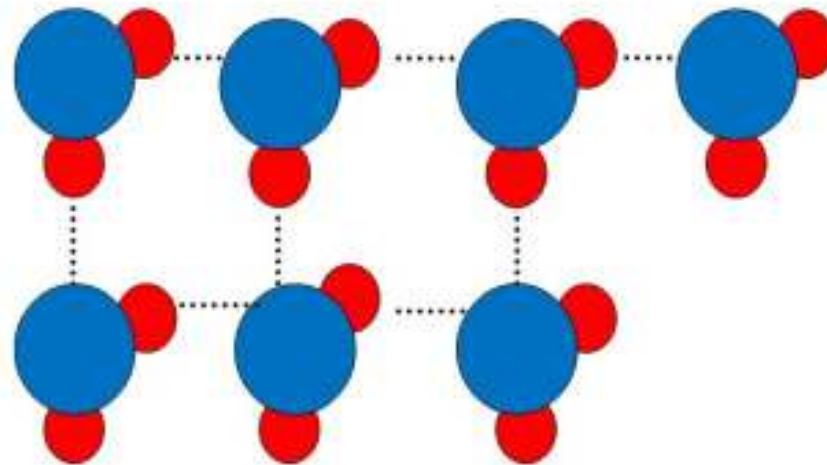


$T_v = -60^\circ\text{C}$



$T_v = 100^\circ\text{C}$

vodíkové můstky



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

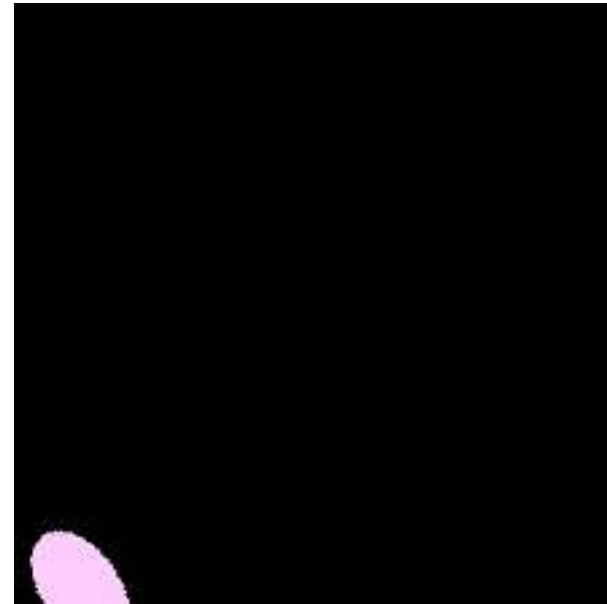


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

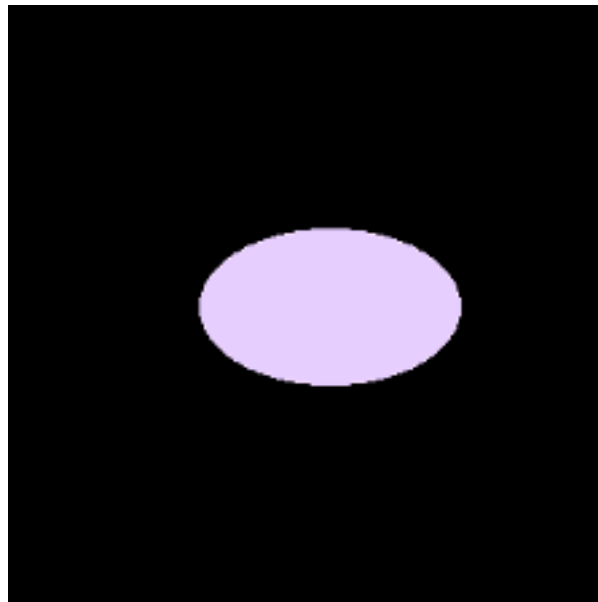
Elektronová struktura molekul



indukovaný dipól



indukovaný dipól



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul

- oproti atomům není centrální symetrie (bodová grupa molekuly), interakce elektronů a jader atomů molekuly

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad i = 1, \dots, N \quad N = \sum Z_\alpha \quad \text{elektrony}$$

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad \alpha = 1, \dots, N \quad \text{jádra}$$

$$H = \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_i \sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha}^2 e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e'^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e'^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$H = J_{\alpha} + J_e + U_{\alpha e} + U_{\alpha\alpha} + U_{ee}$$

$$H\Psi = W\Psi$$

adiabatická aproximace

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – adiabatická aproximace (Born-Oppenheimerova)

jádra konají pomalé pohyby okolo rovnovážných poloh a elektrony je adiabaticky sledují

→ elektrony vidí jádra jako **nehybná** \vec{R}_α

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Phi(\vec{R}_\alpha) \Psi(\vec{r}_i | \vec{R}_\alpha)$$

1) Schrödingerova rovnice pro elektrony (pro dané polohy jader)

$$(J_e + U_{\alpha e}(r|R) + U_{ee}(r) + U_{\alpha\alpha}(R)) \Psi_n(r|R) = E_n(R) \Psi_n(r|R)$$

stacionární stavy elektronů v poli nehybných jader

rovnovážná poloha jader ... $\min(E_n) \rightarrow E_0 \dots R_0$

$$\text{vazebná energie: } E_K = E(R_\alpha) - \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{atom}$$

molekula

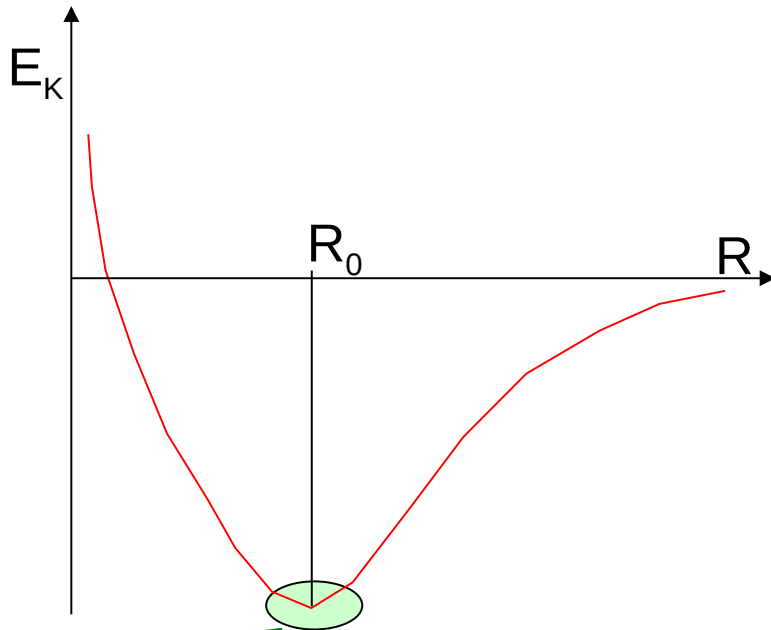
volné atomy

molekula je stabilní $E_{K0} < 0$

molekula není stabilní $E_{K0} > 0$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura molekul – adiabatická aproximace (Born-Oppenheimerova)



$$J_{\alpha} \Phi \Psi_n + J_e \Phi \Psi_n + U_{\alpha e} \Phi \Psi_n + U_{\alpha\alpha} \Phi \Psi_n + U_{ee} \Phi \Psi_n = W \Phi \Psi_n$$

2) Schrödingerova rovnice pro jádra

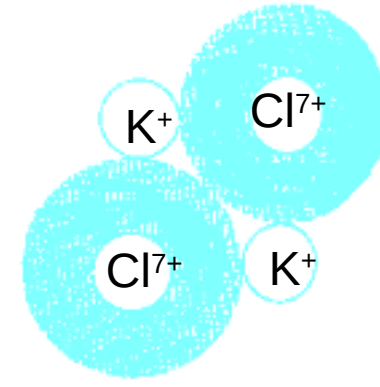
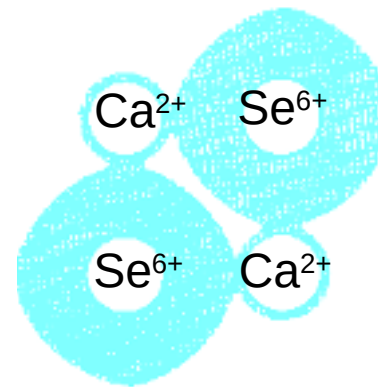
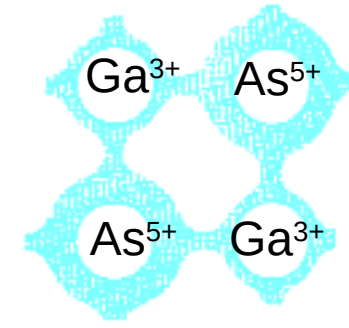
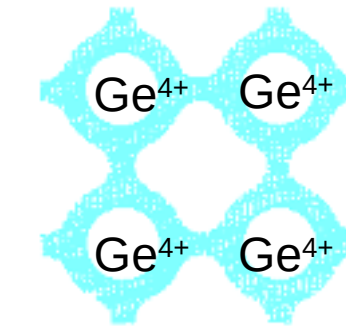
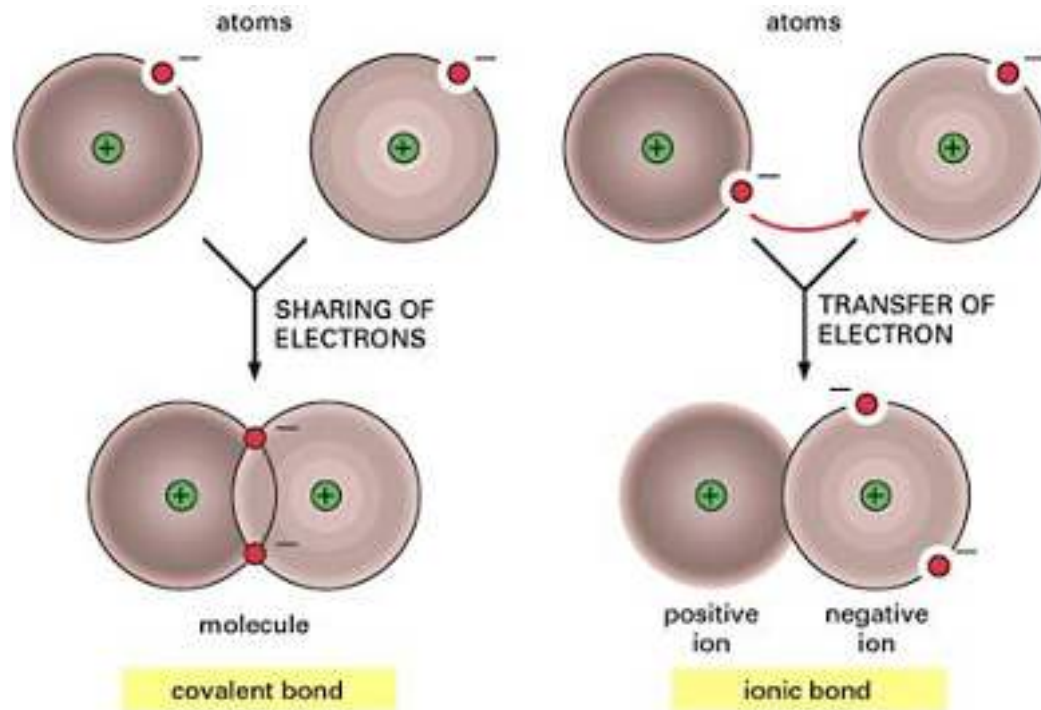
$$(J_{\alpha} + E_n(R_{\alpha})) \Phi(R_{\alpha}) = W \Phi(R_{\alpha})$$

$$J_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}$$

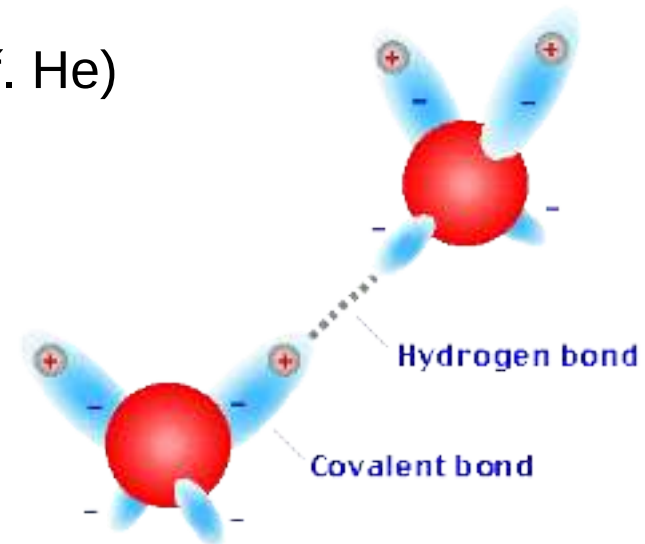
rozvoj E_n (v minimu) do řady ... harmonická aproximace, kmity

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura látek



- nevznikne vazba (energeticky nevýhodné) (např. He)
- vodíková vazba
- Van der Waalsova vazba (indukované dipóly)
- iontová a kovalentní vazba
- kovová vazba ... vodivostní elektrony



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

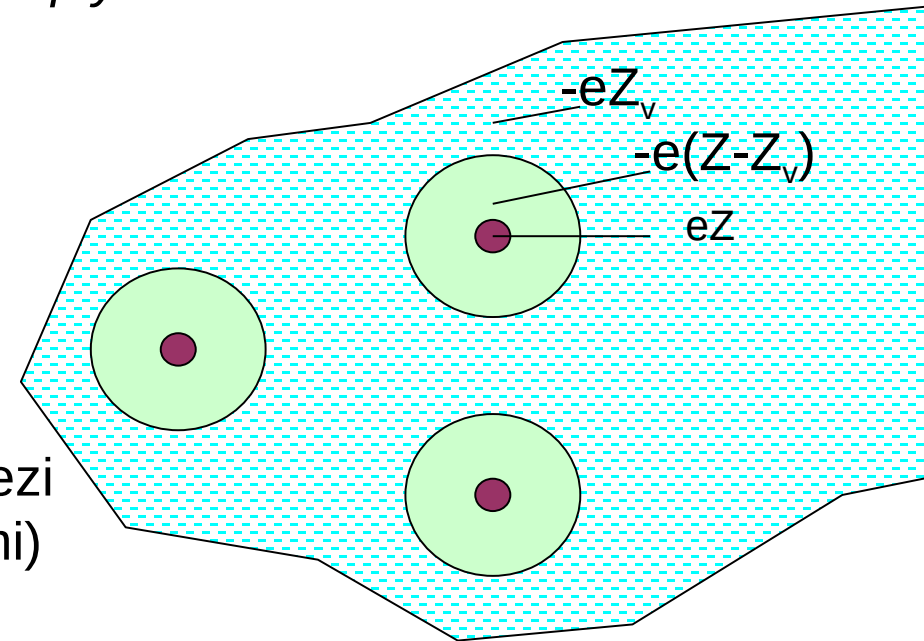
Elektronová struktura pevných látek – model volných elektronů

1897: J.J. Thomson - elektron jako částice

1900: **P. Drude**: kinetická teorie plynů - *kov jako plyn elektronů*

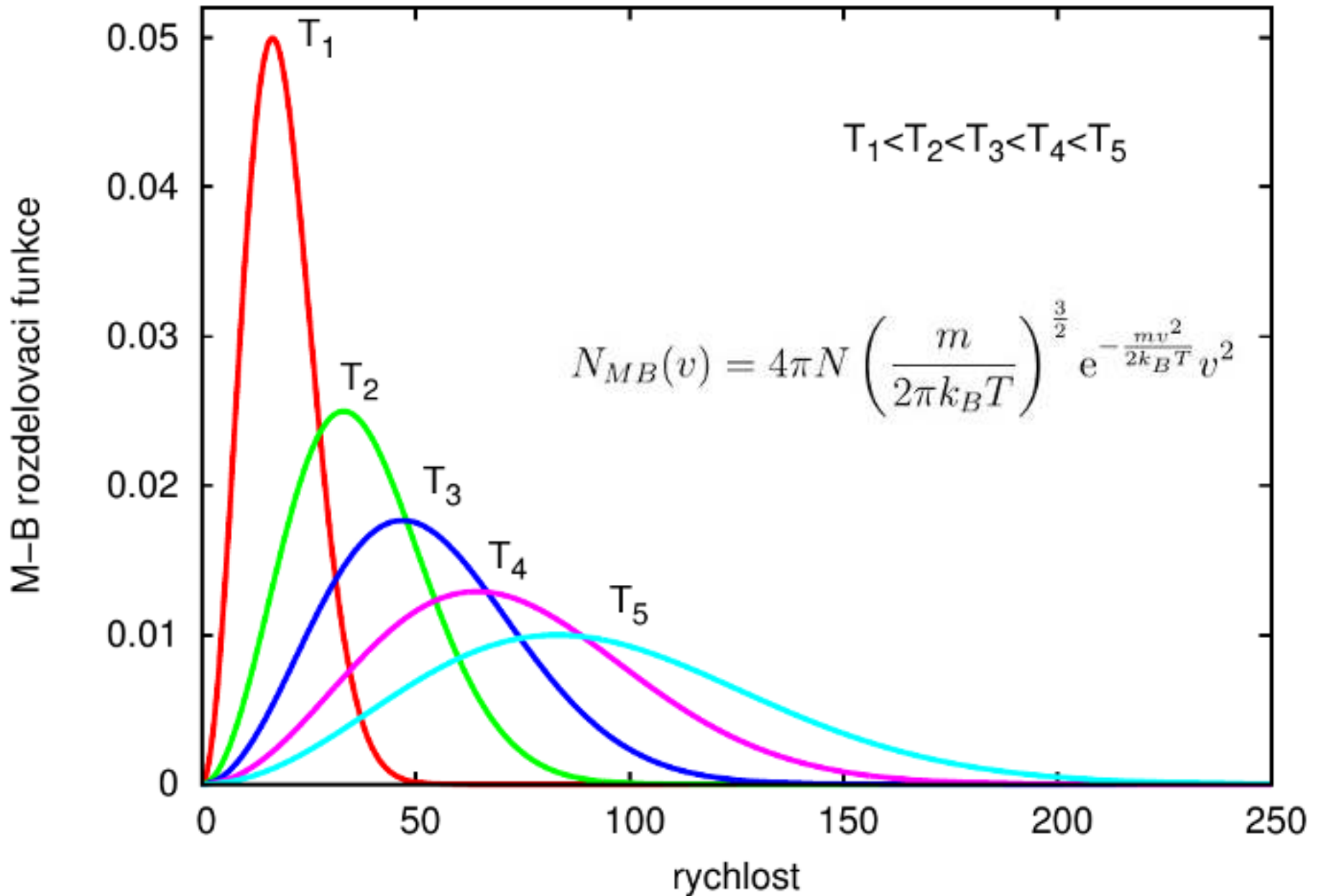
Drudeho model

- elektrony se mezi srážkami pohybují volně (není e-e interakce a interakce s kladným zbytkem)
- neustálé srážky (s jádry) - změny rychlosti elektronů
- pravděpodobnost srážky $\sim 1/\tau$ (τ = doba mezi srážkami)
- tepelná rovnováha díky srážkám (rychlost e^- daná teplotou v místě srážky)

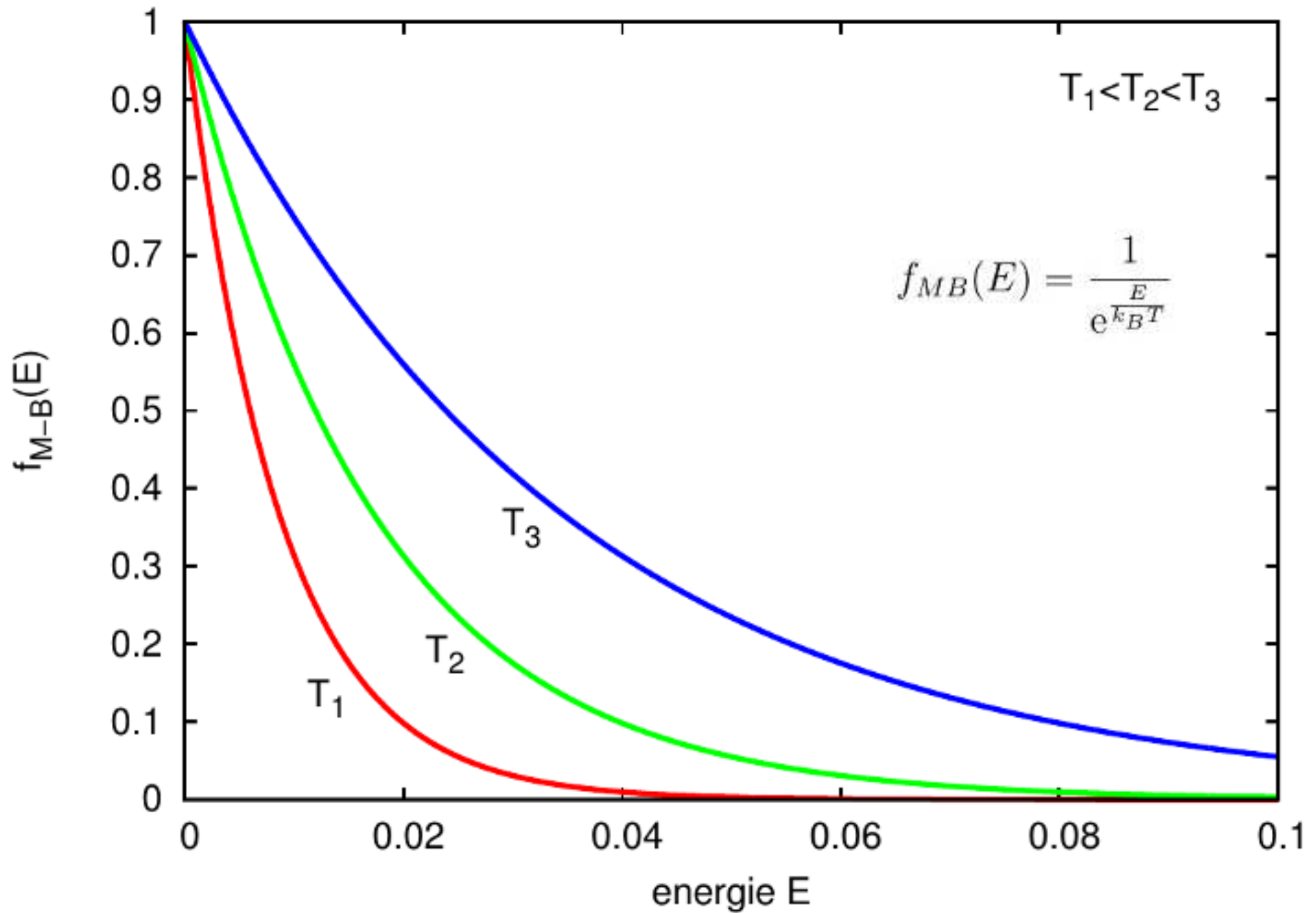


kov: valenční elektrony
→ vodivostní elektrony

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model volných elektronů

1897: J.J. Thomson - elektron jako částice

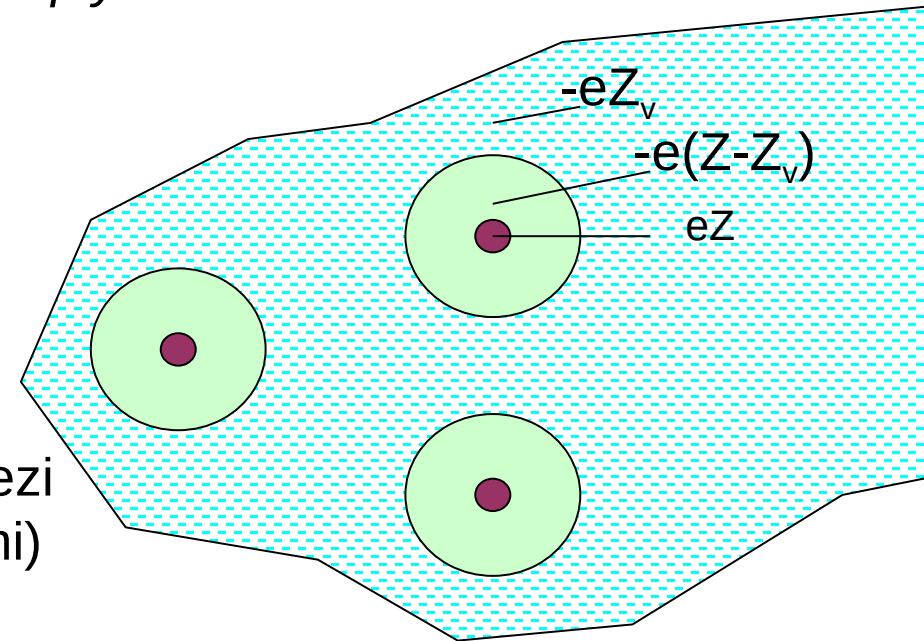
1900: **P. Drude**: kinetická teorie plynů - *kov jako plyn elektronů*

Drudeho model

- elektrony se mezi srážkami pohybují volně (není e-e interakce a interakce s kladným zbytkem)
- neustálé srážky (s jádry) - změny rychlosti elektronů
- pravděpodobnost srážky $\sim 1/\tau$ (τ = doba mezi srážkami)
- tepelná rovnováha díky srážkám (rychlost e^- daná teplotou v místě srážky)

+ el. vodivost, Ohmův zákon, Hallův jev
vztah el. a tepelné vodivosti (Wiedemann-Franz)

— měrné teplo $C \ll \frac{3}{2} Nk_B$



kov: valenční elektrony
→ vodivostní elektrony

$$\frac{\kappa}{\sigma} \approx C_V m v^2$$

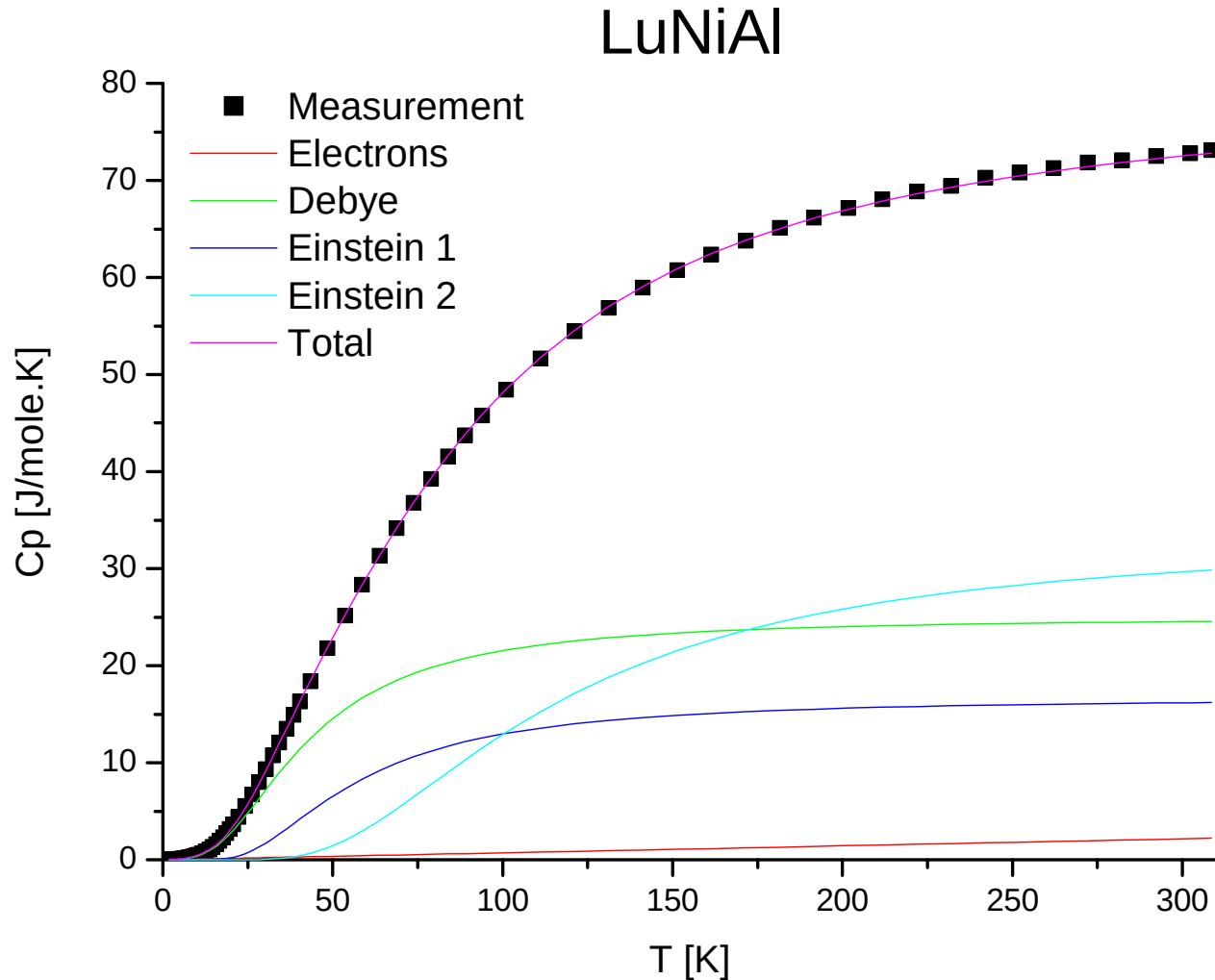
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

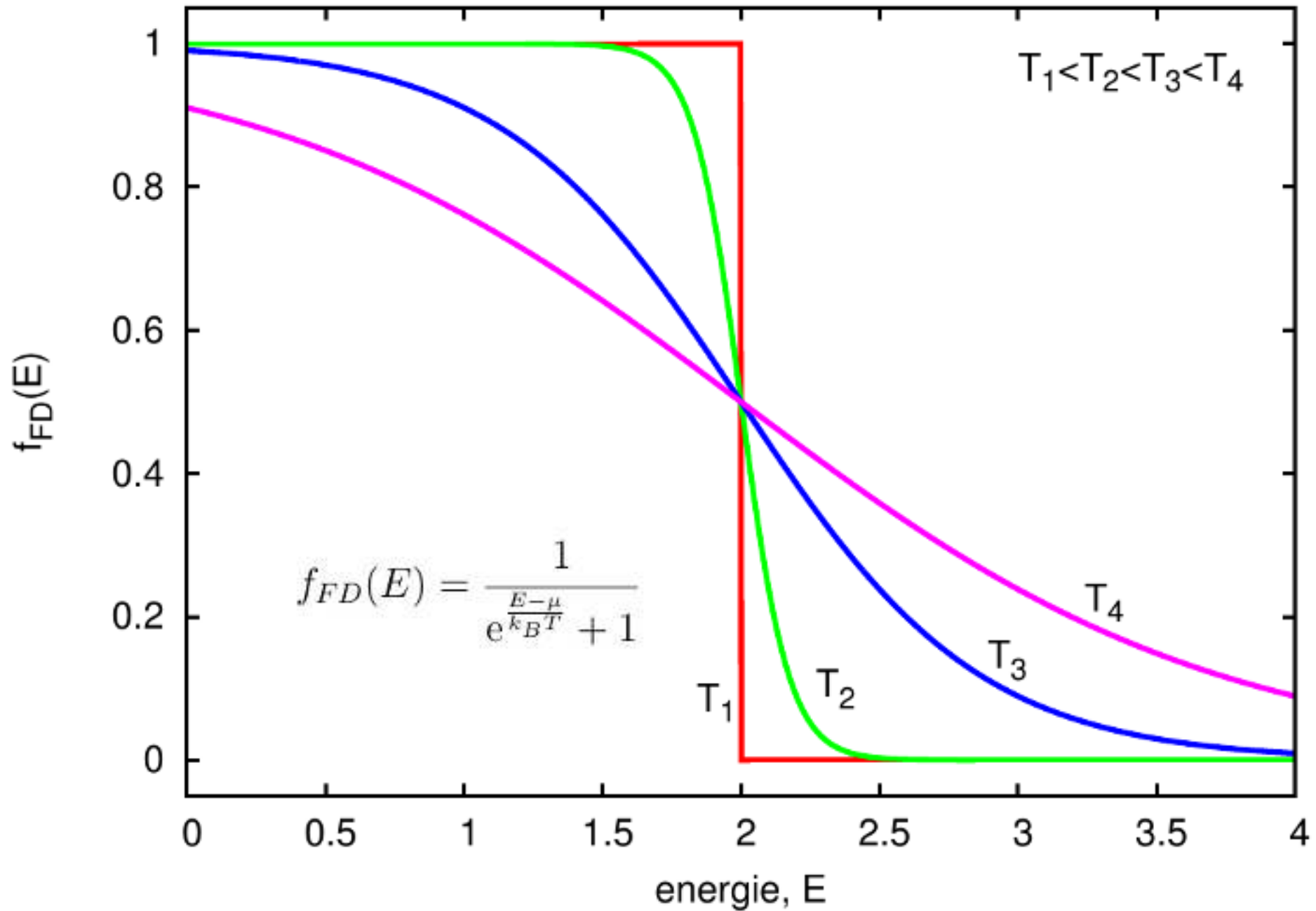
LuNiAl.... 3 atomy $\rightarrow n = 3$

$3 \cdot n = 9$ fononových větví \rightarrow 3 akustické a 6 optických

aproximace exp. dat pomocí 3 parametrů, každý popisuje 3 fononové větve

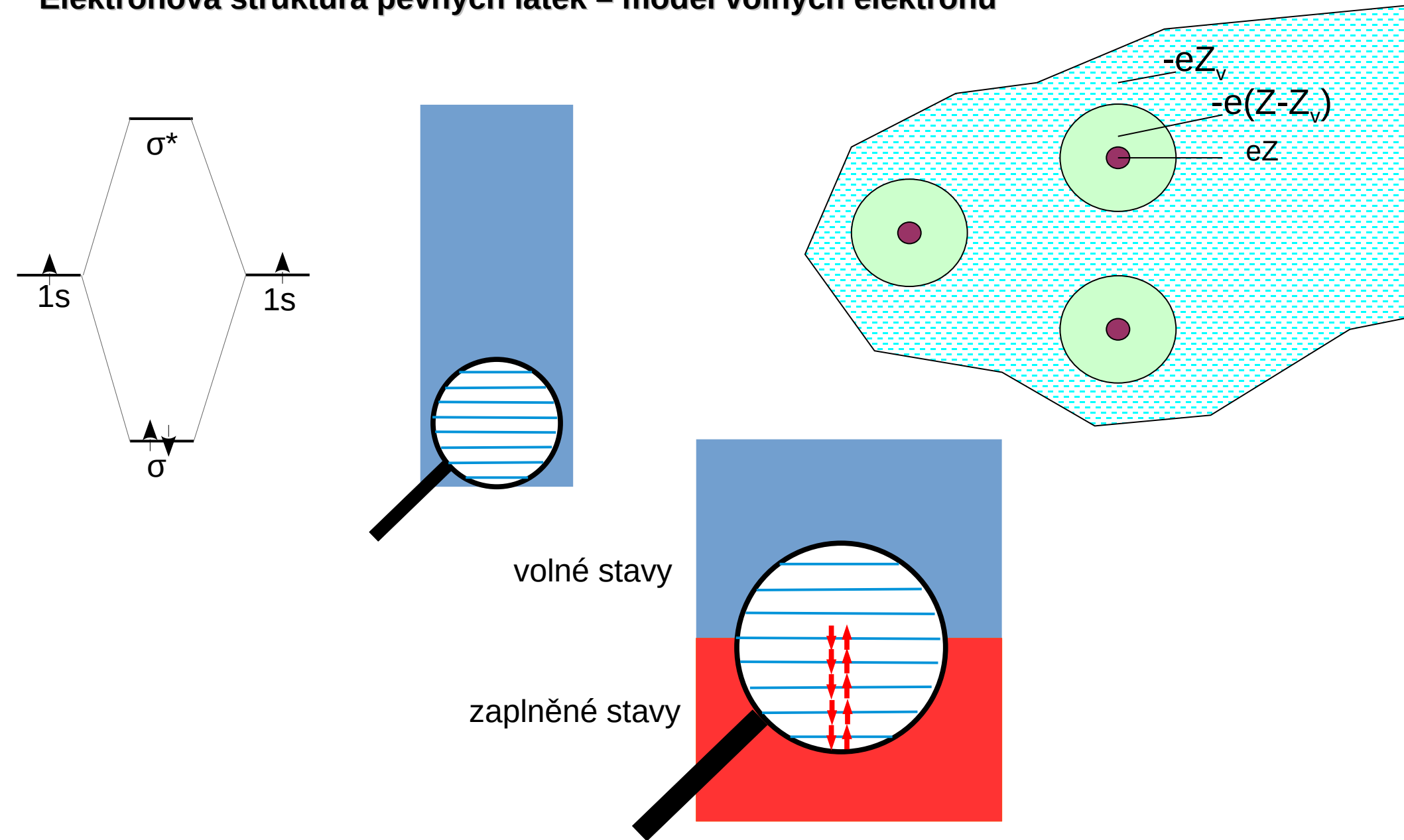


Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

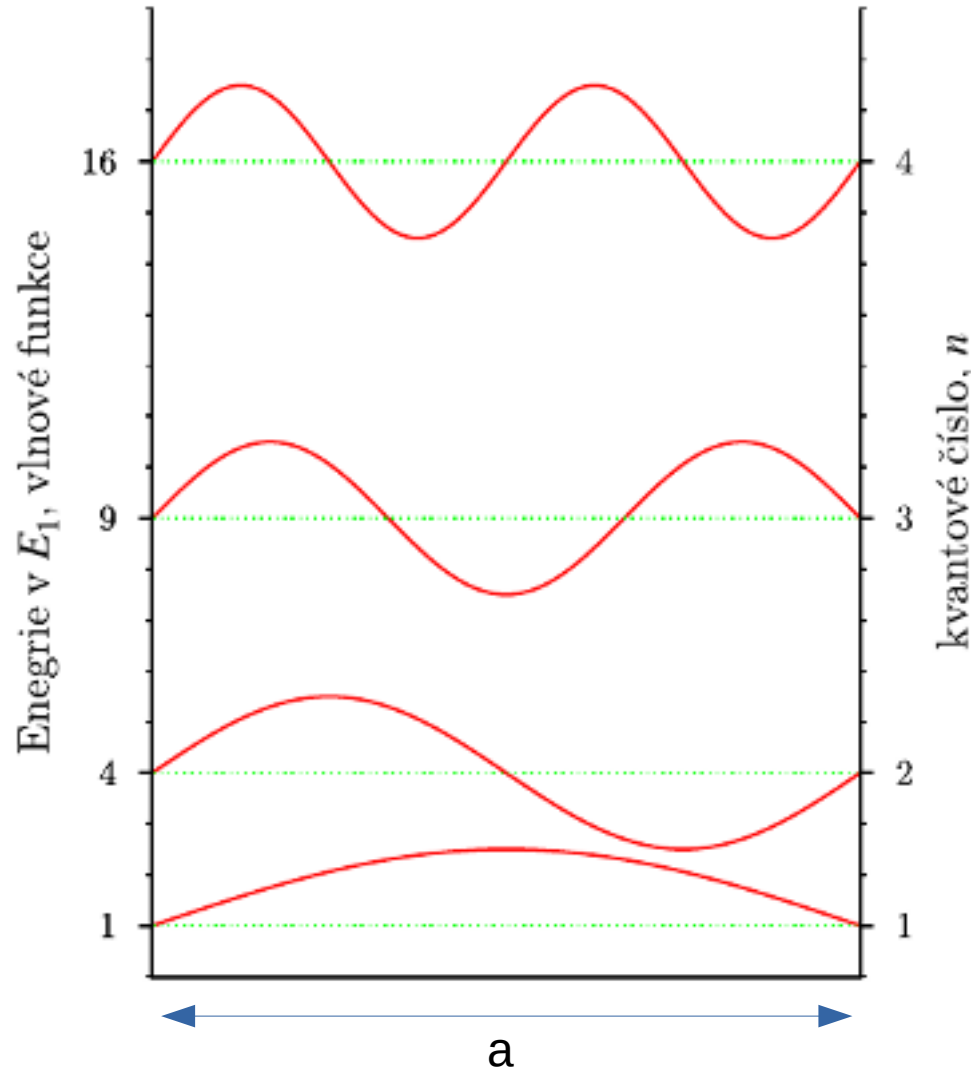
Elektronová struktura pevných látek – model volných elektronů



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model volných elektronů

volné elektrony v nekonečné potenciálové jámě



$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = E_n\psi_n$$

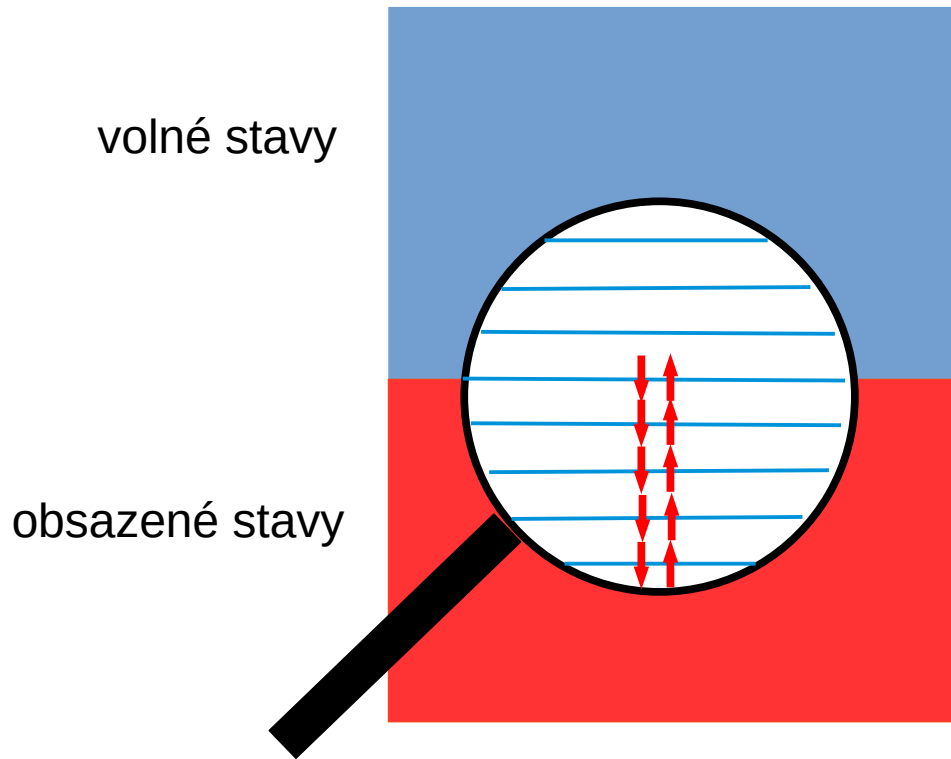


$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

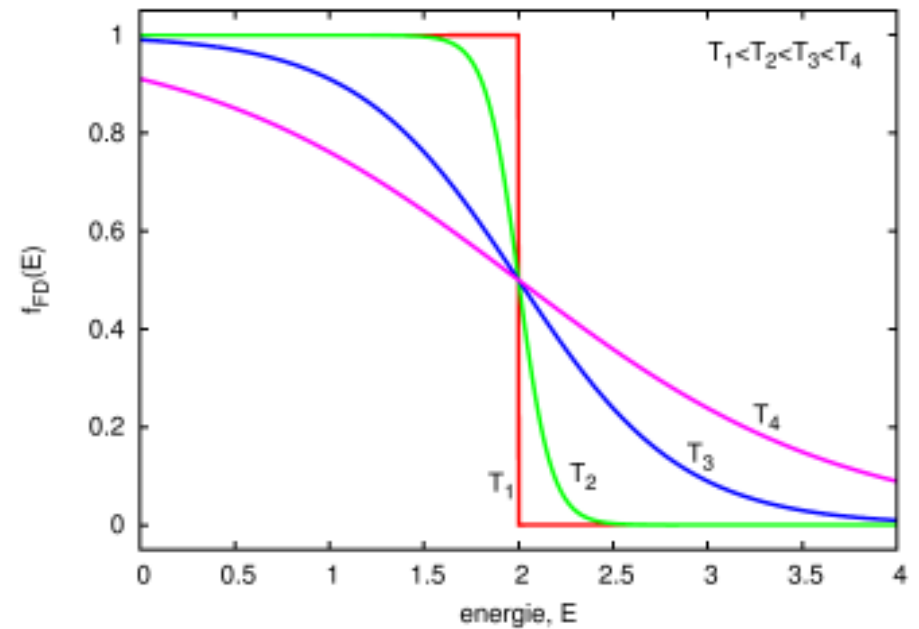
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Cu 4s¹



$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model volných elektronů

Sommerfeldův model

kvantový popis elektronového plynu

klasický popis: Maxwell-Boltzmannovo rozdělení

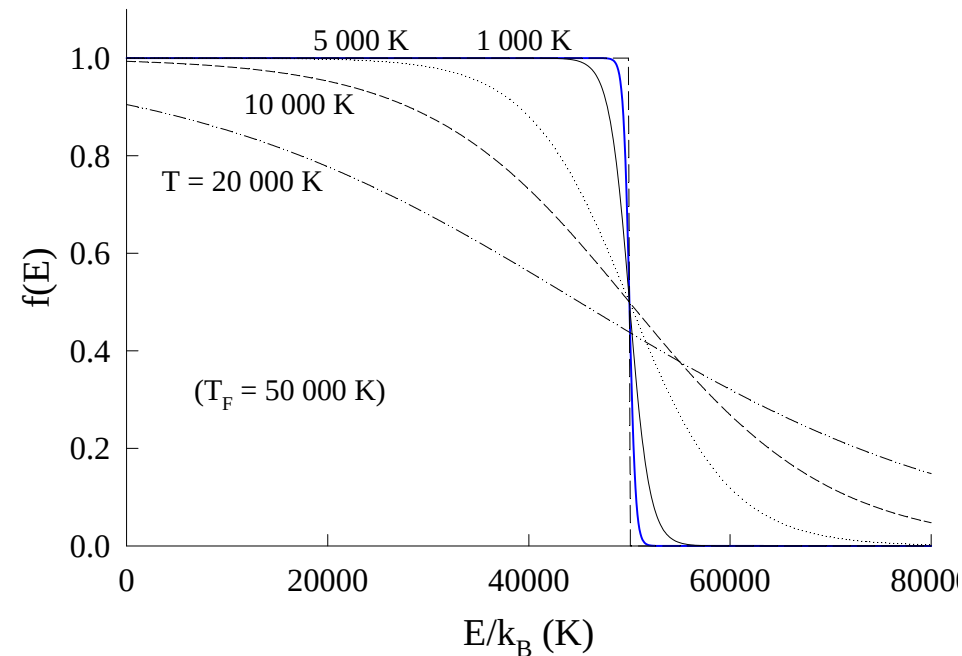
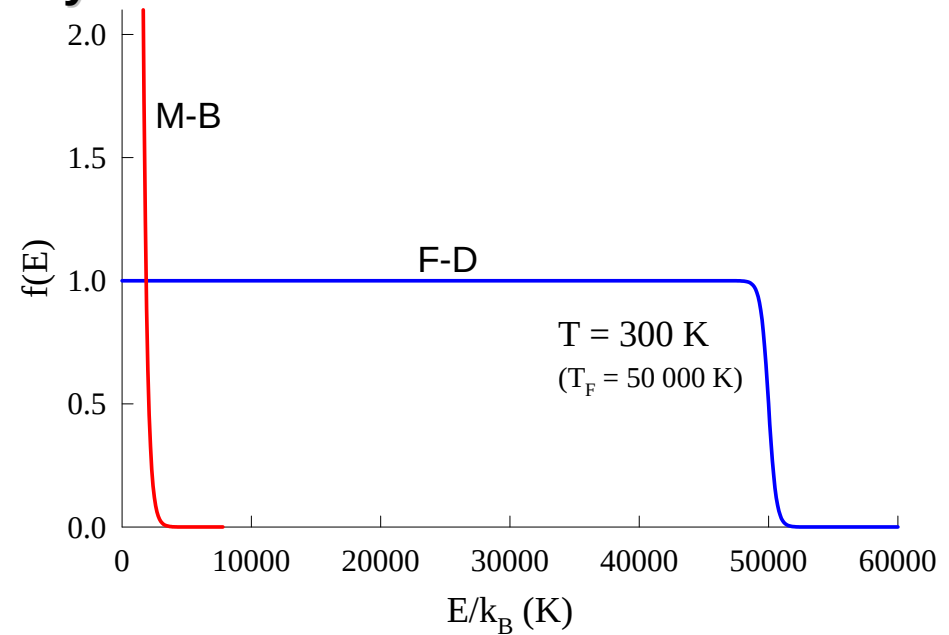
$$f(E) = konst \times e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

kvantový popis: Fermi-Diracovo rozdělení

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$$

$T = 0 \text{ K} \rightarrow \mu = E_F$ (chemický potenciál)

aplikace na elektronový plyn



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – elektronový plyn

(bez e⁻-e⁻ interakce a interakce s ionty)

v krystalu N elektronů v objemu V (L³)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

periodické okrajové podmínky (Born-Karman)

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z) \quad (\text{stejně pro } y \text{ a } z)$$

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \quad \longrightarrow \quad k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L} n_{x,y,z}$$

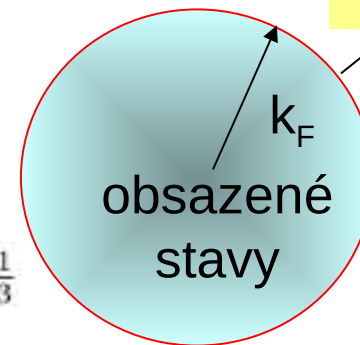
na jedno \vec{k} připadá objem $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

obsazené stavy: koule o poloměru k_F

$$N = \frac{4}{3} \pi k_F^3 \frac{V}{(2\pi)^3} 2 = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

spin

Fermiho plocha



obsazené stavy

neobsazené stavy

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – elektronový plyn

Fermiho energie: $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{e'^2}{2a_0} (a_0 k_F)^2 \quad v_F = \frac{\hbar}{m} k_F \quad T_F = \frac{E_F}{k_B}$

	N/V (cm ⁻³)	E _F (eV)	T _F (K)	v _F (ms ⁻¹)
Li	4.7 × 10 ²²	4.72	54 800	1.29 × 10 ⁶
Al	18.1 × 10 ²²	11.63	135 000	2.02 × 10 ⁶

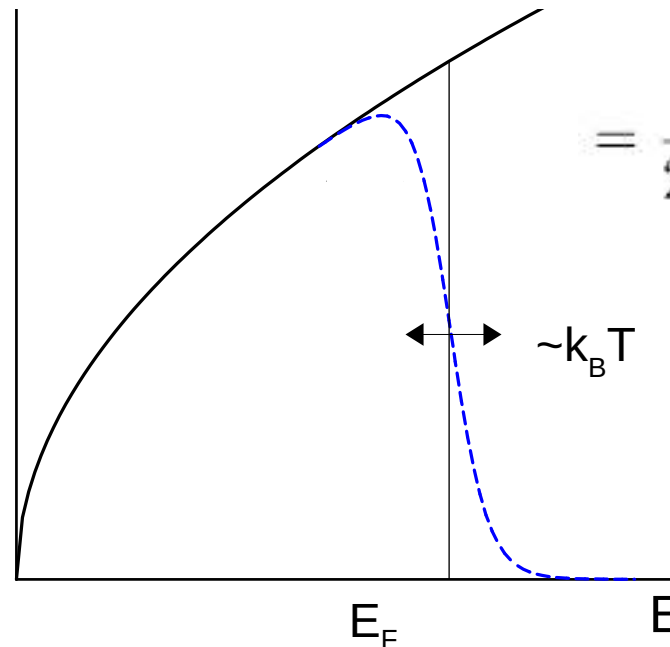
hustota stavů:

$$g(E) \equiv \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}}$$

$$k, k + dk : dN = 2 \times 4\pi k^2 dk \frac{V}{8\pi^3}$$

$$g(E_F) = \frac{3N}{2E_F}$$

$$= \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – tepelné vlastnosti elektronového plynu

stručně: $U \approx N \frac{T}{T_F} k_B T$ $C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} \approx N k_B \frac{T}{T_F} = N k_B^2 \frac{T}{E_F} \approx g(E_F) k_B^2 T$

$$U = \int_0^\infty E g(E) f(E) dE - \underbrace{\int_0^{E_F} E g(E) dE}_{\frac{3}{5} N E_F}$$

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty E g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$$\int_0^\infty g(E) f(E) dE = N$$

$$E_F \int_0^\infty g(E) f(E) dE = E_F N$$

$$0 = \frac{\partial N}{\partial T} E_F = \int_0^\infty E_F g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_0^\infty (E - E_F) g(E) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

$$\frac{k_B T}{E_F} < 0.01 \rightarrow \frac{\partial f}{\partial T} \gg 0 \quad \text{pro } E \cong E_F$$

$$C_{el} = \frac{1}{3} \pi^2 g(E_F) k_B^2 T$$

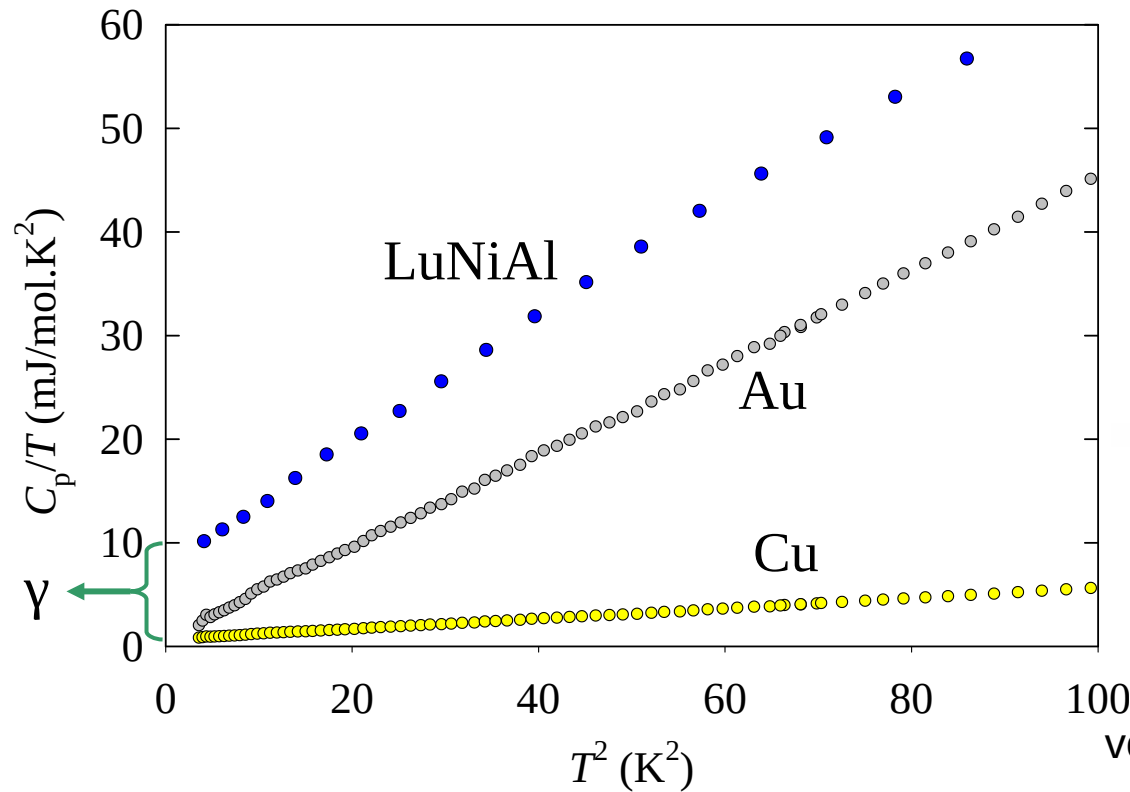
volné elektrony: $g(E_F) = \frac{3N}{2E_F}$

$$C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

$$C_{el} = g(E_F) \int_0^\infty (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T} dE$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – tepelné vlastnosti elektronového plynu



$$T \ll \theta_D \quad C_V = \gamma T + \beta T^3$$

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

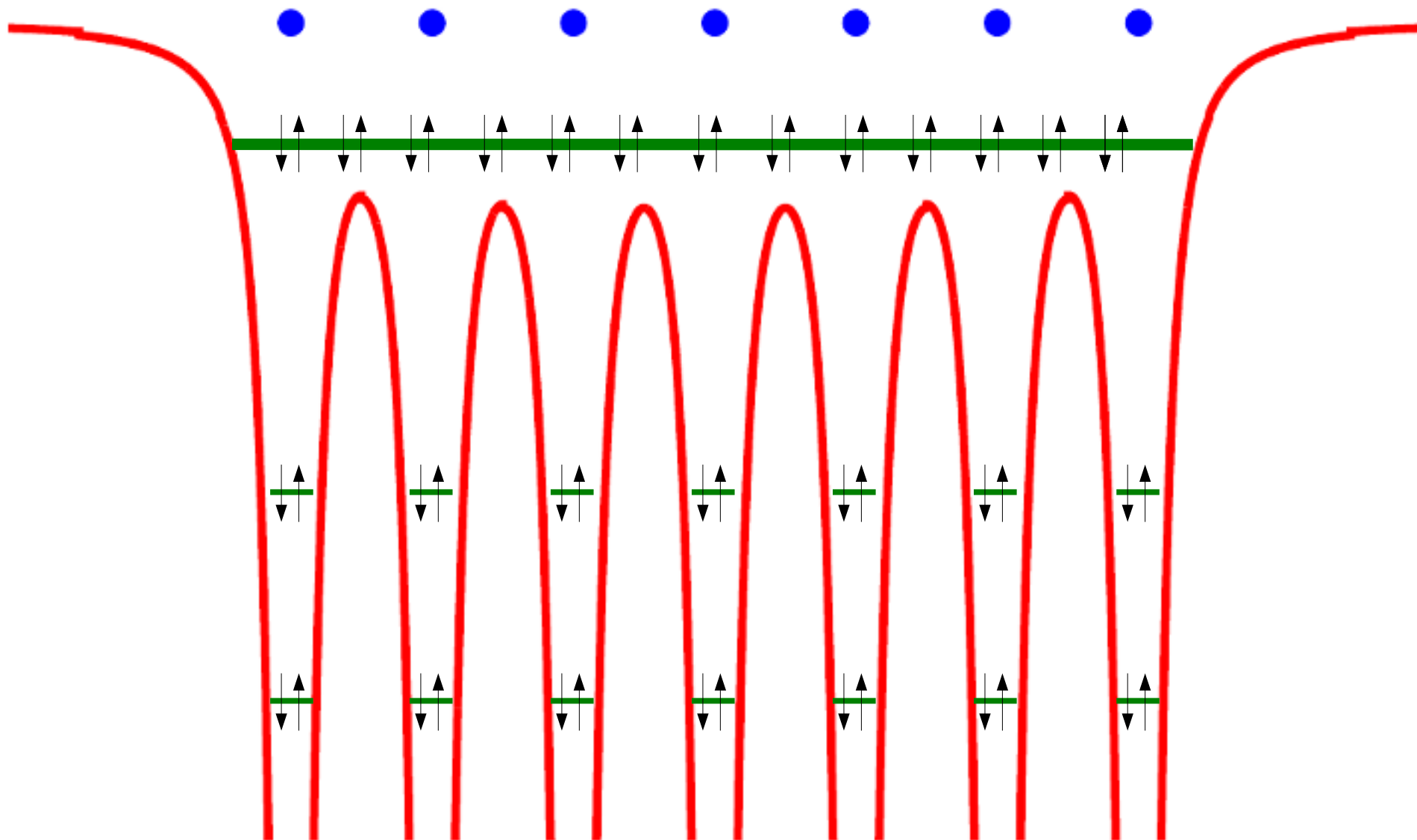
volné elektrony vs. reálné kovy

↓
 efektivní hmotnost m^* $\frac{m^*}{m_e} = \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{volne}}$

γ ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}$)

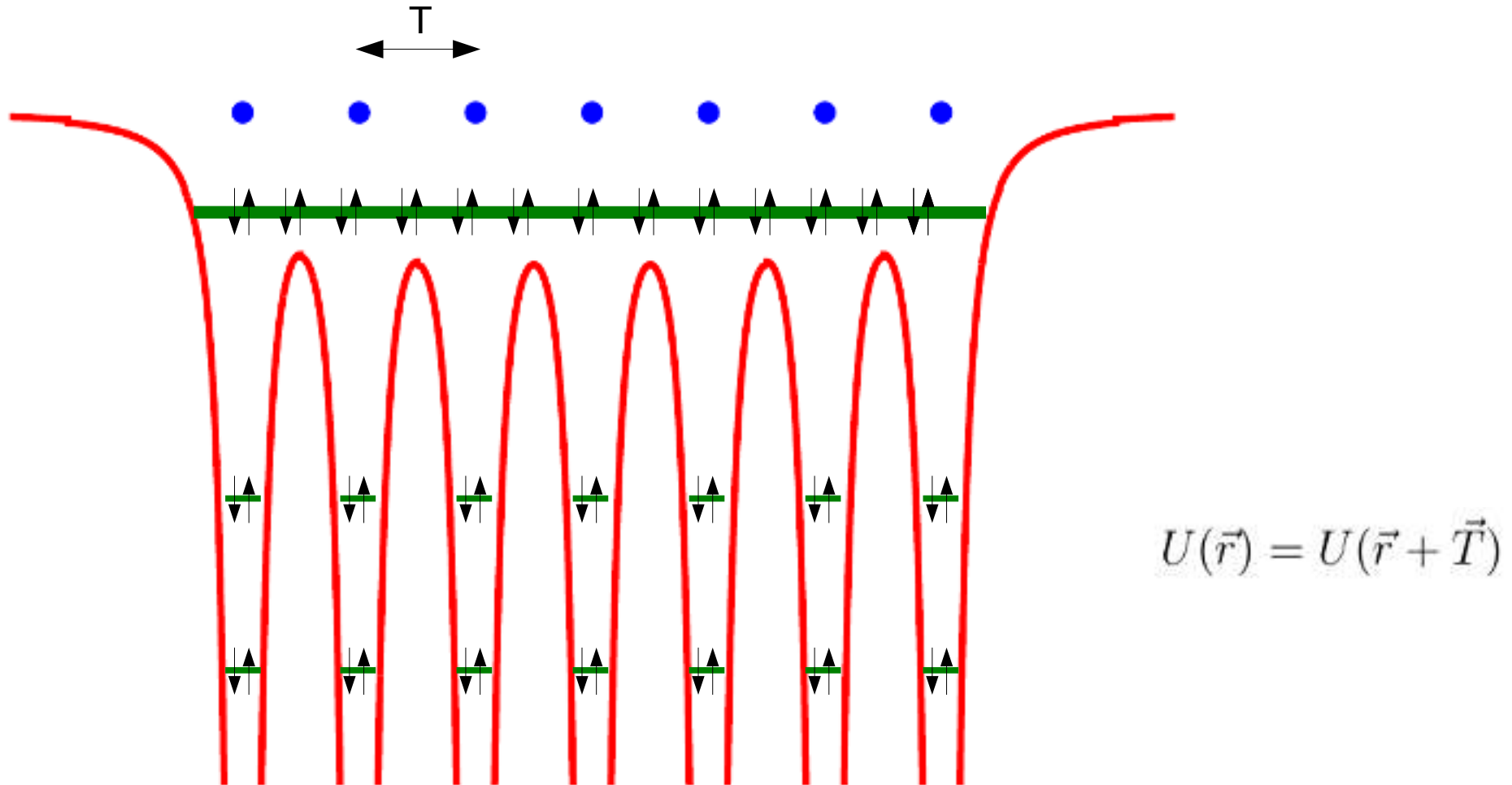
	Li	Na	K	Fe	Mn	Cu	Zn	Ag	Au	Al	Ga
volné el.	0.8	1.1	17	0.6	0.6	0.5	0.8	0.6	0.6	0.9	1.0
experiment	1.6	1.4	2.1	4.6	15.2	0.7	0.6	0.6	0.7	1.3	0.6

Atomová fyzika a elektronová struktura látek



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů



$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů

Blochův teorém

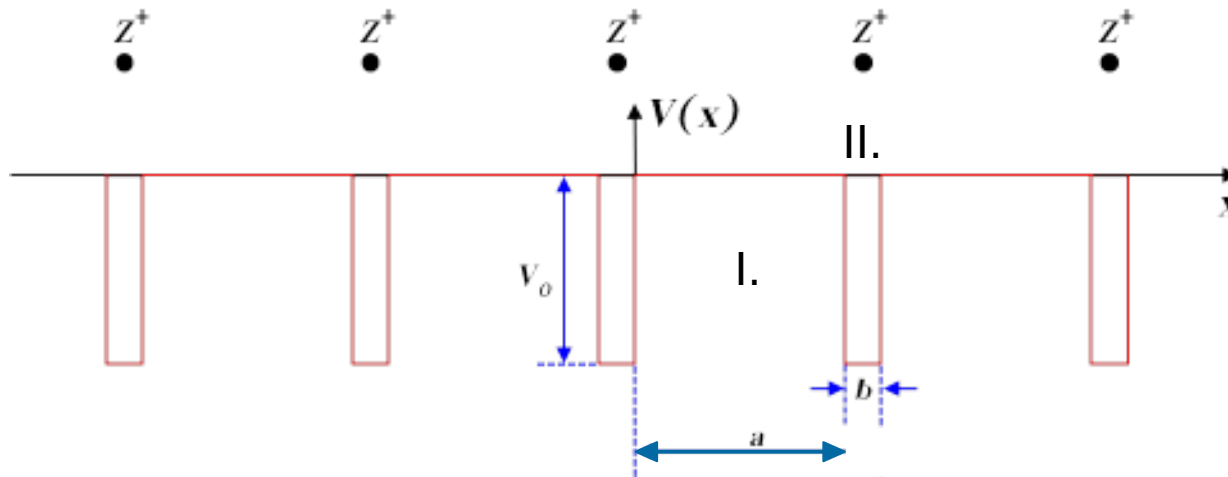
V dokonalém periodickém potenciálu krystalu lze napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má periodu shodnou s periodou krystalu.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Kronigův – Penneyův model



$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

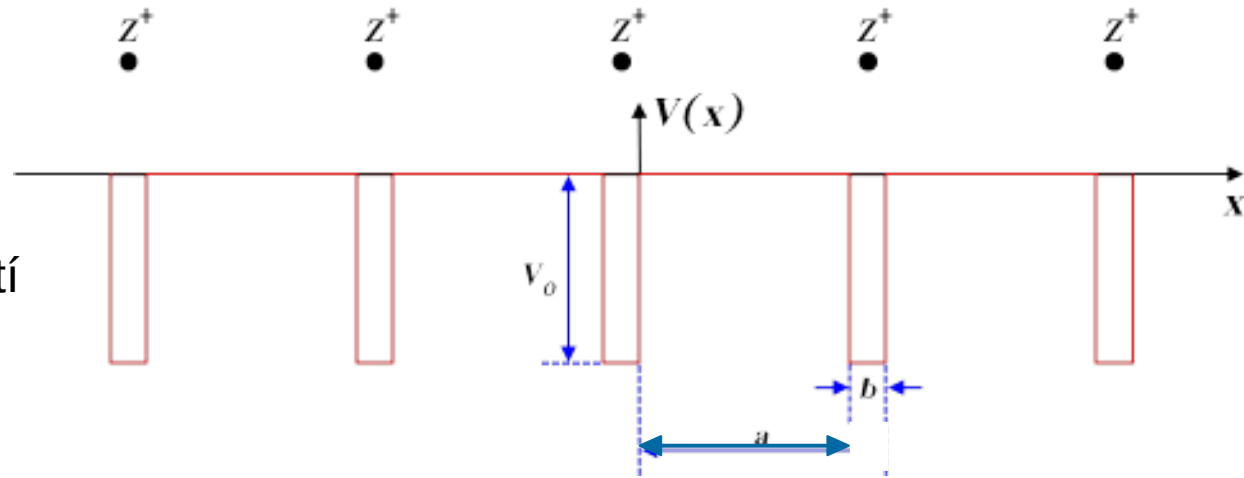
oblast I.: $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$ $\Psi_I(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$

oblast II.: $-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V_0\psi = E\psi$ $\Psi_{II}(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Kronigův – Penneyův model

spojitost ψ a $\frac{d\psi}{dx}$ na hranici oblastí



bod $x=0$

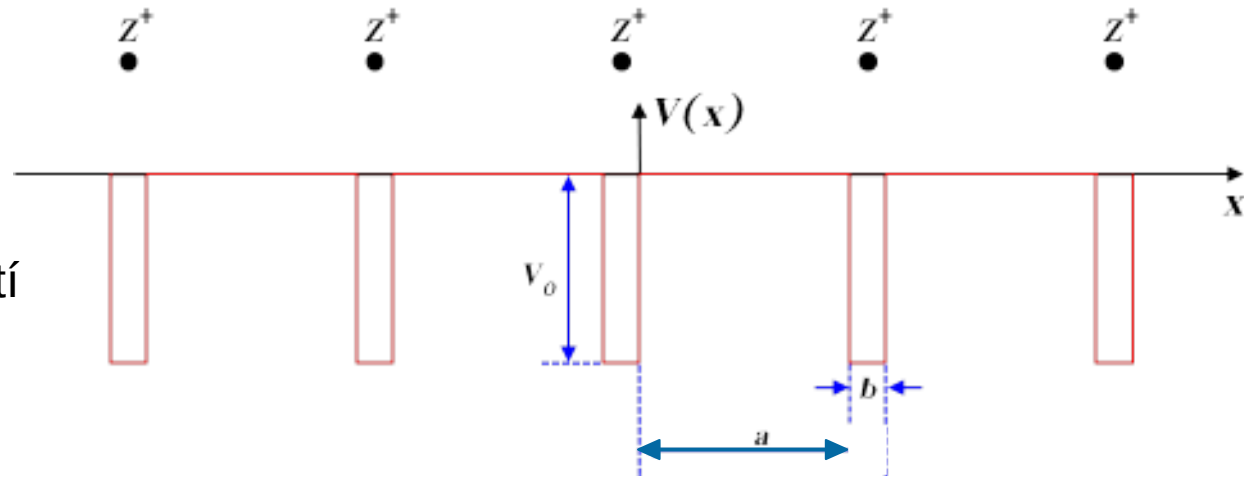
$$\begin{aligned}\psi_I(0) &= \psi_{II}(0) \\ \frac{d\psi_I}{dx} \Big|_{x=0} &= \frac{d\psi_{II}}{dx} \Big|_{x=0}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi_I(x) &= Ae^{iKx} + Be^{-iKx} \\ \Psi_{II}(x) &= Ce^{Qx} + De^{-Qx}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}A + B &= C + D \\ iKA - iKB &= QC - QD\end{aligned}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Kronigův – Penneyův model



spojitost ψ a $\frac{d\psi}{dx}$ na hranici oblastí

spojitost v $x=-b$ a $x=a$

$$\psi_I(-b) = \psi_{II}(a)$$

$$\frac{d\psi_I}{dx} \Big|_{x=-b} = \frac{d\psi_{II}}{dx} \Big|_{x=a}$$

$$\Psi_I(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$$

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{T}}$$

$$Ae^{iKa}e^{-ik(a+b)} + Be^{-iKa}e^{-ik(a+b)} = Ce^{Qb} + De^{-Qb}$$

$$iKAe^{iKa}e^{-ik(a+b)} - iKBe^{-iKa}e^{-ik(a+b)} = QCe^{Qb} - QDe^{-Qb}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Kronigův – Penneyův model

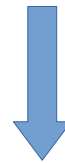
$$A + B - C - D = 0$$

$$iKA - iKB - QC + QD = 0$$

$$Ae^{iKa}e^{-ik(a+b)} + Be^{-iKa}e^{-ik(a+b)} - Ce^{Qb} - De^{-Qb} = 0$$

$$iKAe^{iKa}e^{-ik(a+b)} - iKBe^{-iKa}e^{-ik(a+b)} - QCe^{Qb} + QDe^{-Qb} = 0$$

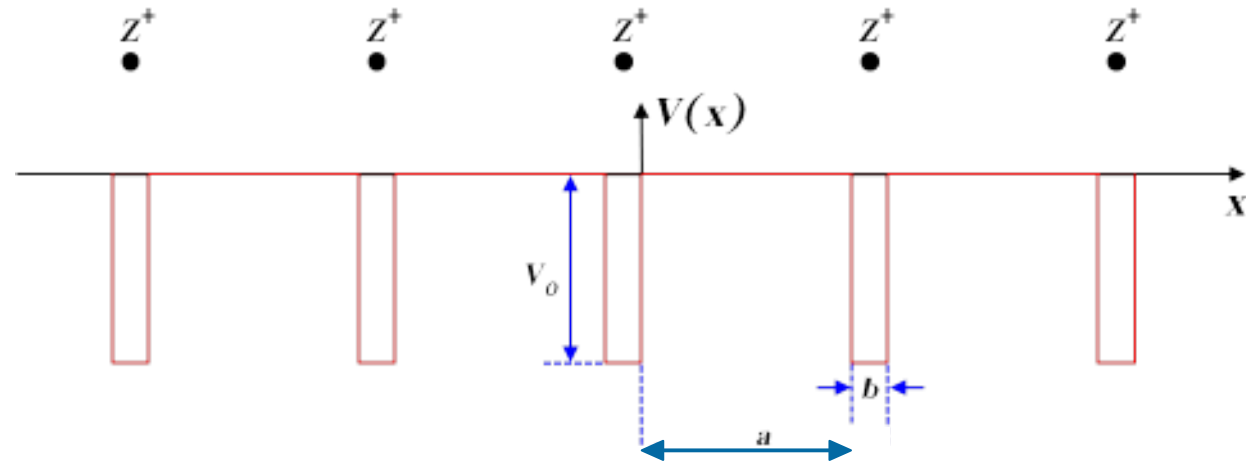
$$\det \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ iK & -iK & -Q & Q \\ e^{iKa}e^{-ik(a+b)} & e^{-iKa}e^{-ik(a+b)} & -e^{Qb} & -De^{-Qb} \\ iKe^{iKa}e^{-ik(a+b)} & -iKe^{-iKa}e^{-ik(a+b)} & -Qe^{Qb} & Qe^{-Qb} \end{vmatrix} = 0$$



$$\frac{Q^2 - K^2}{2KQ} \sin(Ka) \sinh(Qb) + \cos(Ka) \cosh(Qb) = \cos(k(a + b))$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

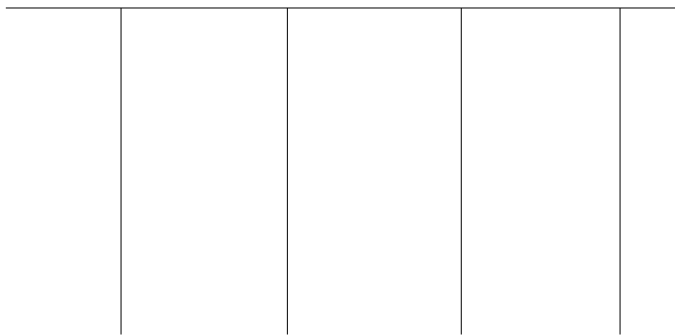
Kronigův – Penneyův model



$$\frac{Q^2 - K^2}{2KQ} \sin(Ka) \sinh(Qb) + \cos(Ka) \cosh(Qb) = \cos(k(a + b))$$

$$b \rightarrow 0 \quad V_0 \rightarrow \infty$$

$$P = \frac{Q^2 ba}{2} = \textit{konst}$$

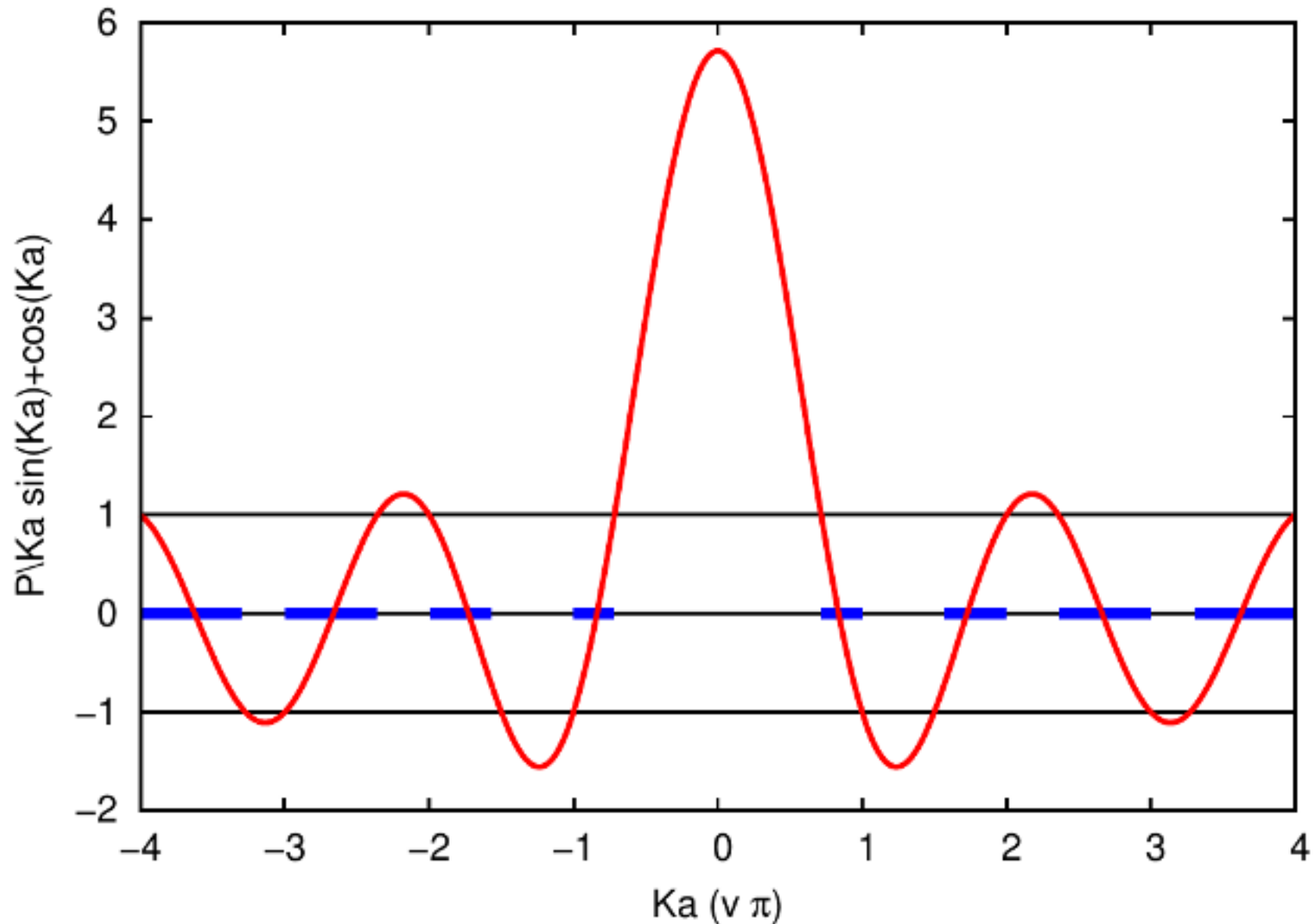


$$\frac{P}{Ka} \sin(Ka) + \cos(Ka) = \cos(ka)$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

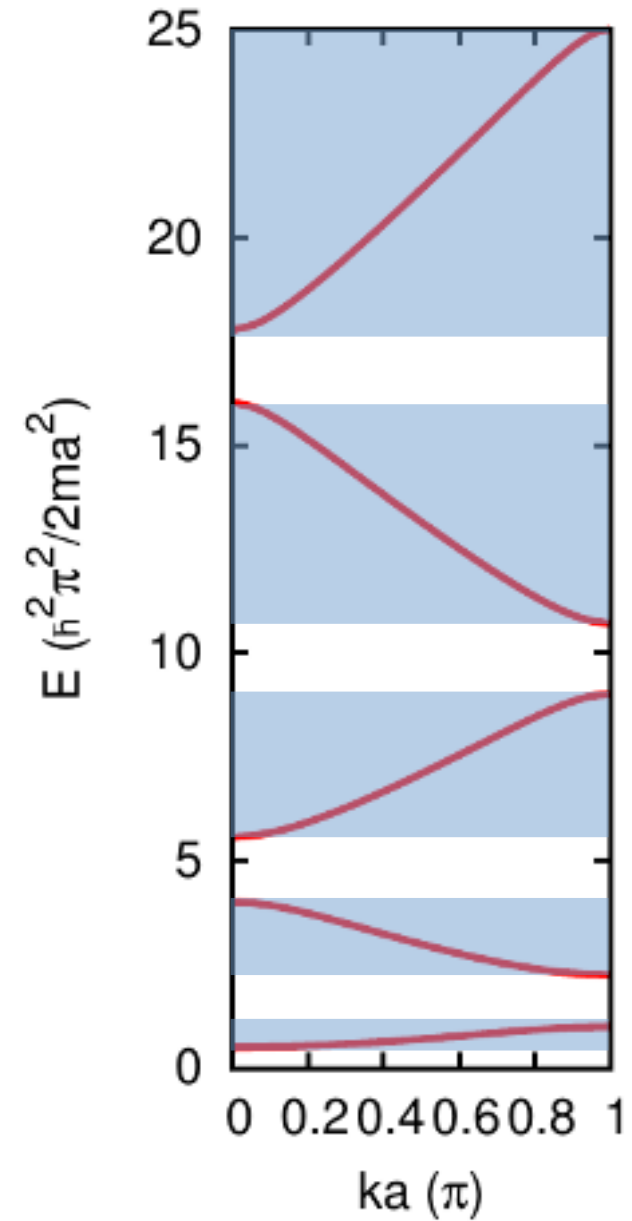
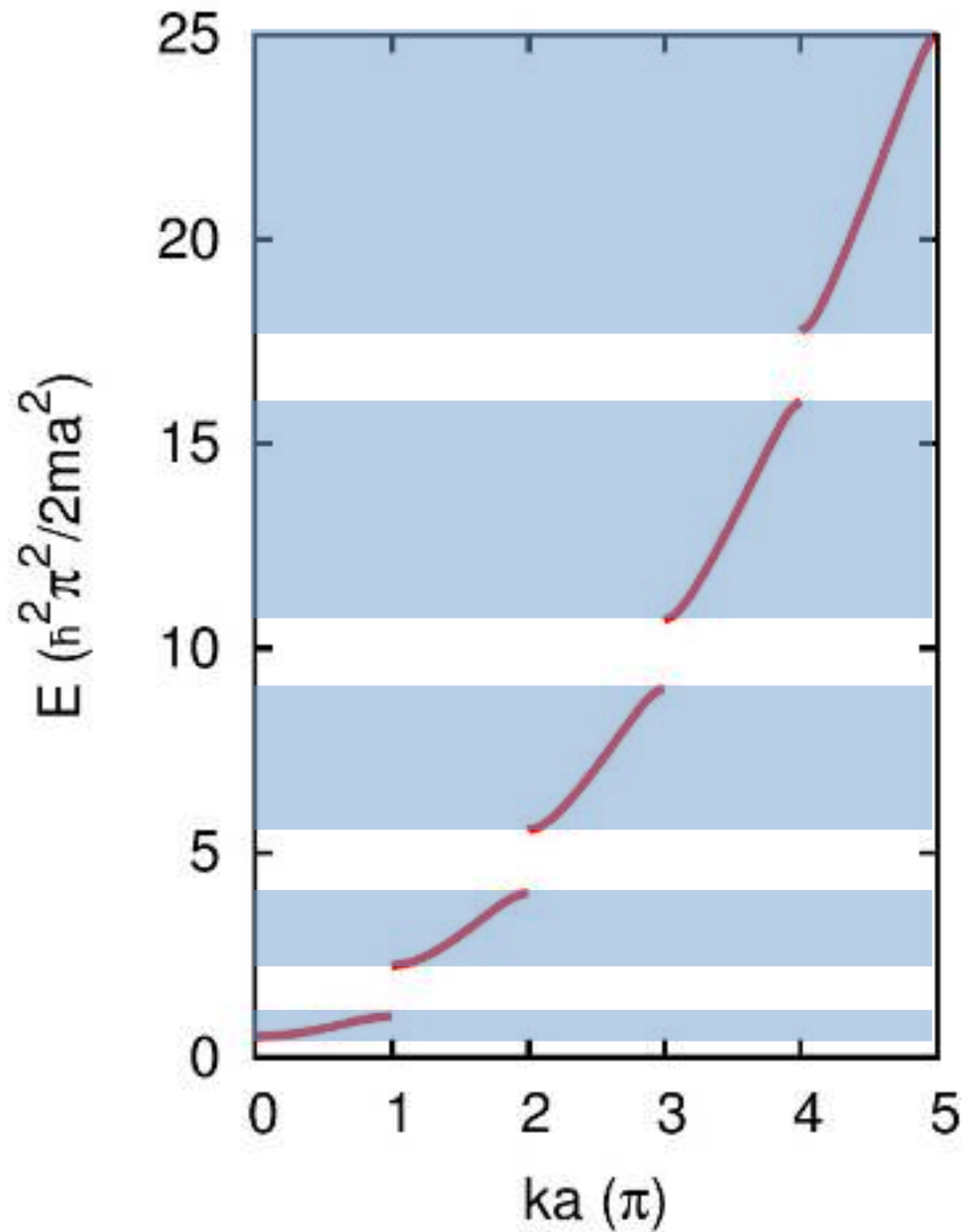
Kronigův – Penneyův model

$$\frac{P}{Ka} \sin(Ka) + \cos(Ka) = \cos(ka)$$



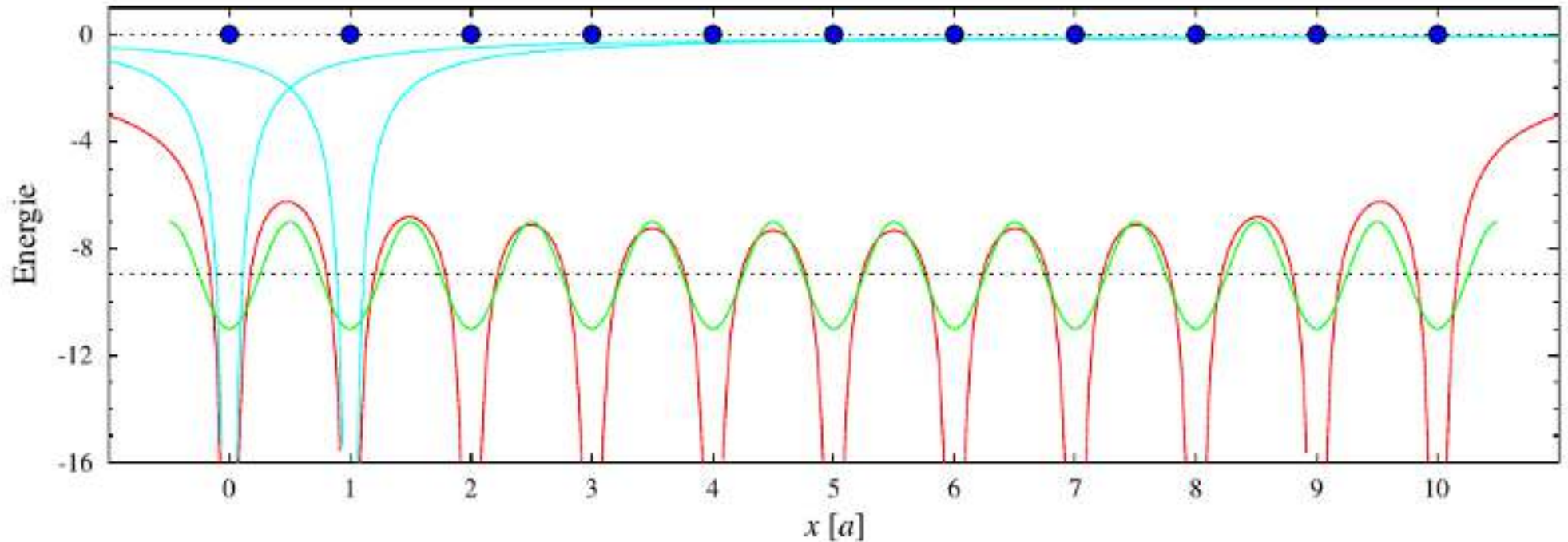
Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Kronigův – Penneyův model



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů



Blochův teorém

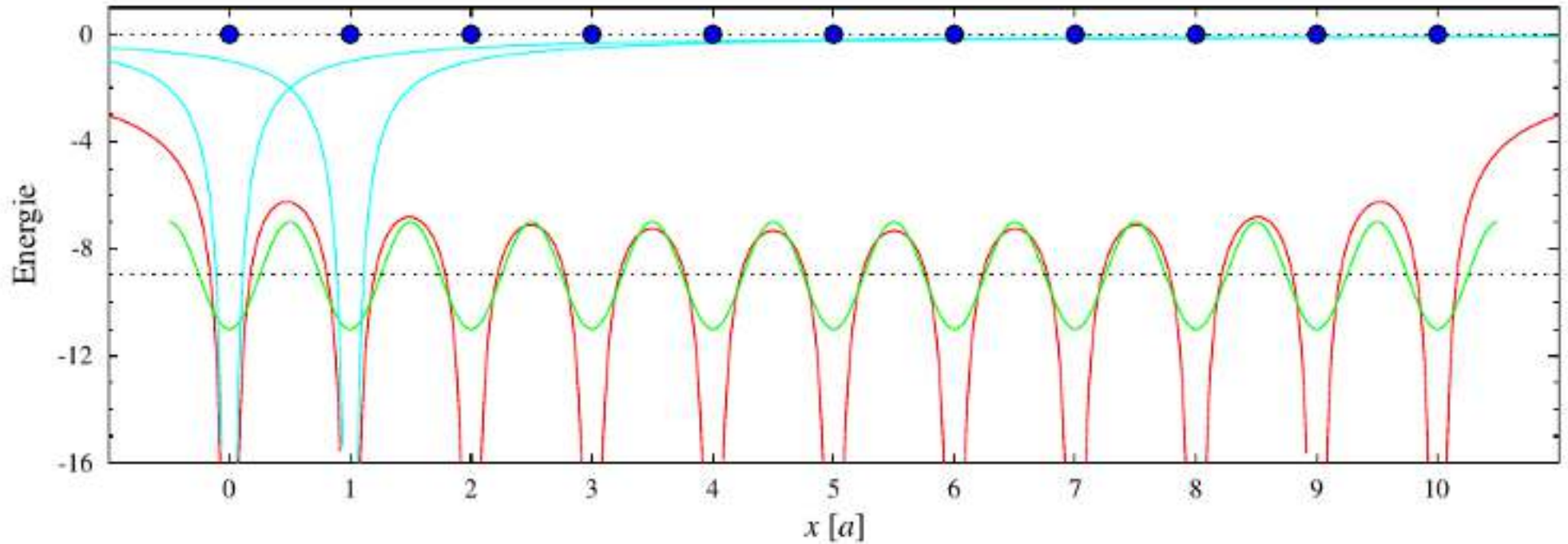
V dokonalém periodickém potenciálu krystalu lze napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má periodu shodnou s periodou krystalu.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů



$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$$U_{\vec{G}} = \frac{1}{V_{el.b.}} \int_{el.b.} dV U(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi$$

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

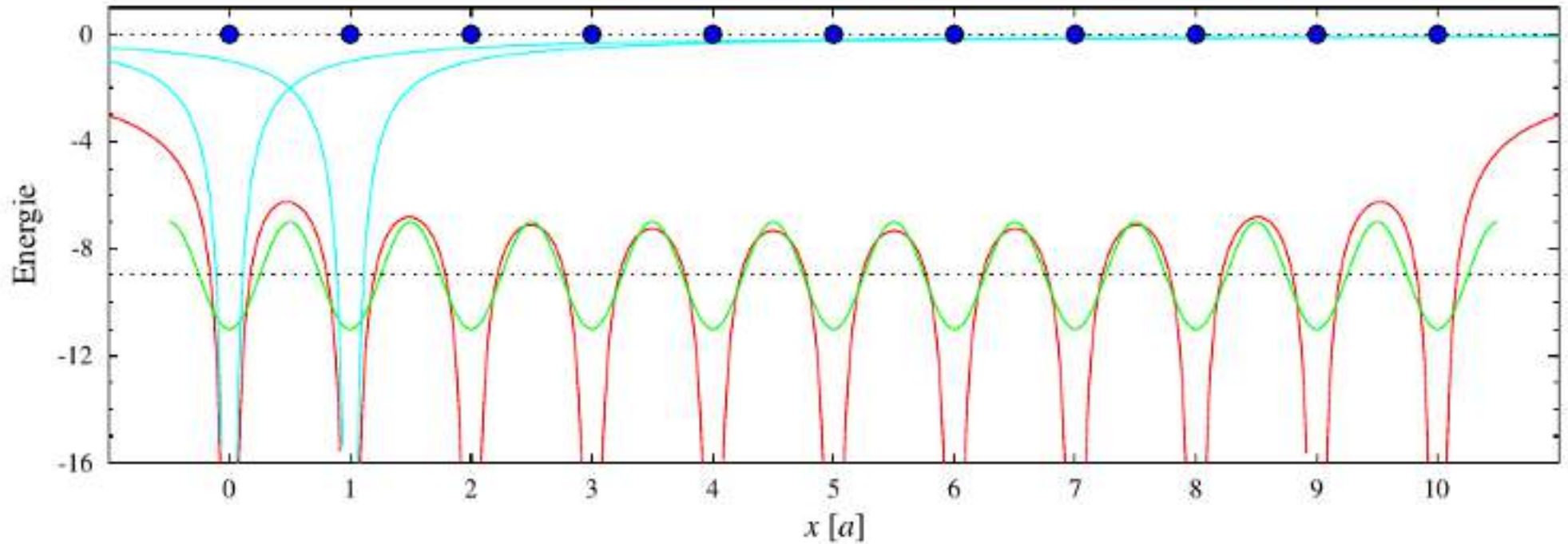

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\vec{K}} K^2 C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} + \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{K}} U_{\vec{G}} C(\vec{K}) e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} = E \sum_{\vec{K}} C(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$$

$$(\lambda_k - E) C(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}} U_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) = 0, \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$$

v 1.BZ

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů



$$U(x) = U_g e^{igx} + U_g e^{-igx}, \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

1D případ: $(\lambda_k - E) C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0, \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{v 1.BZ}$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů

$$(\lambda_k - E) C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0, \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{v 1.BZ}$$

g necht' je nejmenší vektor reciproké mřížky

$$U(x) = U_g e^{igx} + U_g e^{-igx}, \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

$$(\lambda_k - E) C(k) + U_{-g} C(k + g) + U_g C(k - g) = 0, \quad U_{-g} = U_g$$

$$\begin{vmatrix} \dots & \lambda_{k-2g} - E & U_g & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & U_g & \lambda_{k-g} - E & U_g & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & U_g & \lambda_k - E & U_g & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & U_g & \lambda_{k+g} - E & U_g & \dots \end{vmatrix} = 0$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – model téměř volných elektronů

$$(\lambda_k - E) C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0, \quad \lambda_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{v 1.BZ}$$

g necht' je nejmenší vektor reciproké mřížky

$$U(x) = U_g e^{igx} + U_g e^{-igx}, \quad g = \frac{2\pi}{a}$$

$$(\lambda_k - E) C(k) + U_{-g} C(k + g) + U_g C(k - g) = 0, \quad U_{-g} = U_g$$

řešení na hranici 1.BZ: $k = \pm \frac{\pi}{a}$

$$\left(\lambda_{\frac{\pi}{a}} - E\right) C\left(-\frac{\pi}{a}\right) + U_g C\left(\frac{\pi}{a}\right) = 0$$

$$U_g C\left(-\frac{\pi}{a}\right) + \left(\lambda_{\frac{\pi}{a}} - E\right) C\left(\frac{\pi}{a}\right) = 0$$



$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} \pm U_g$$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura

v 1D postupná vlna: e^{ikx}, e^{-ikx} \longrightarrow stojatá vlna $\psi^\pm = \text{konst.} \left(e^{ikx} \pm e^{-ikx} \right)$
 $= \text{konst.} \left(e^{i\frac{\pi x}{a}} \pm e^{-i\frac{\pi x}{a}} \right)$

$$\rho = \text{konst.}$$

snížení potenciální energie \longleftarrow

zvýšení potenciální energie \longleftarrow

$$\rho^+ = |\psi^+|^2 \approx \cos^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right)$$

$$\rho^- = |\psi^-|^2 \approx \sin^2 \left(\frac{\pi x}{a} \right)$$

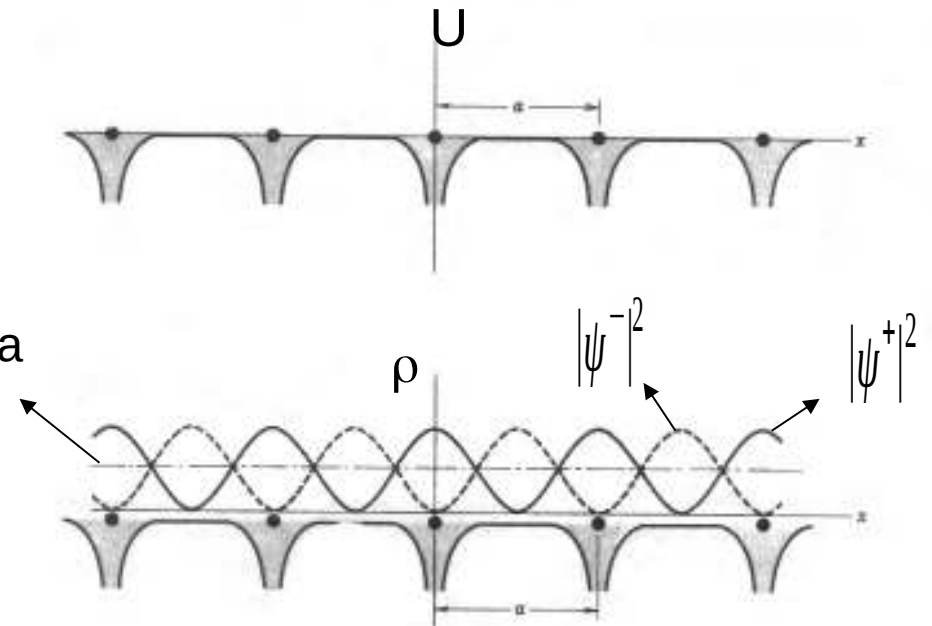


zakázaný pás

3D:

$$E_{k(BZ)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm U_B$$

postupná vlna \longleftarrow

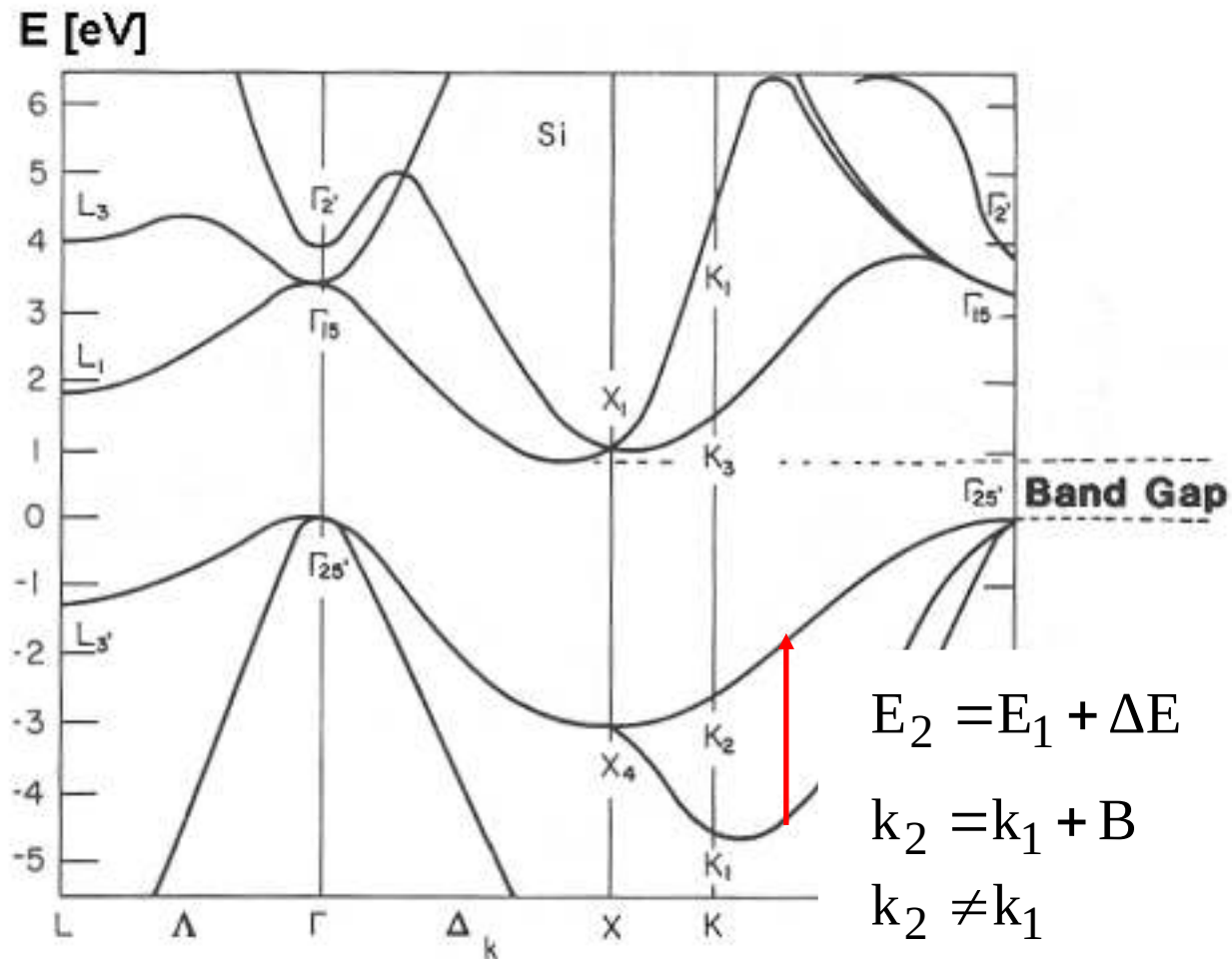
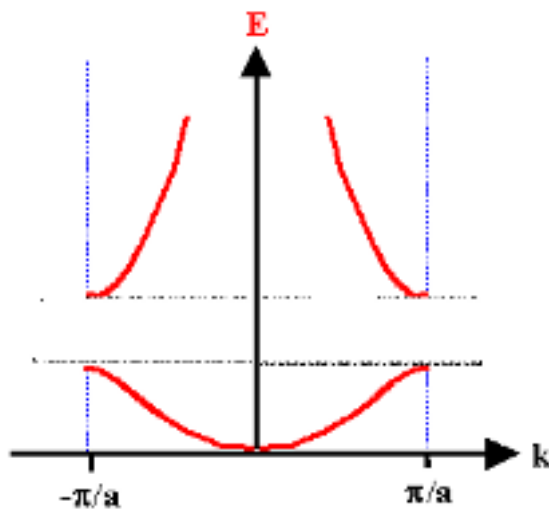
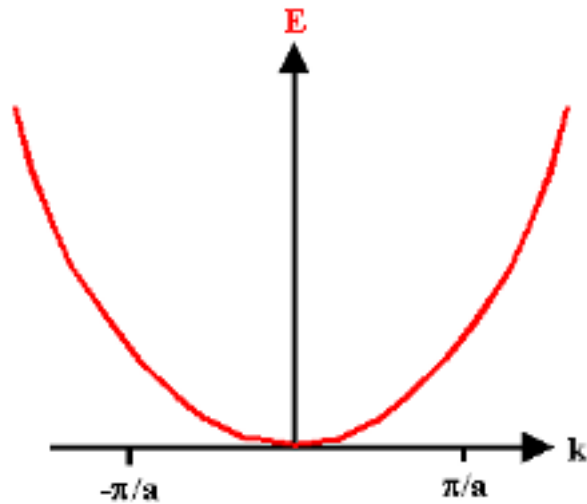


Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura

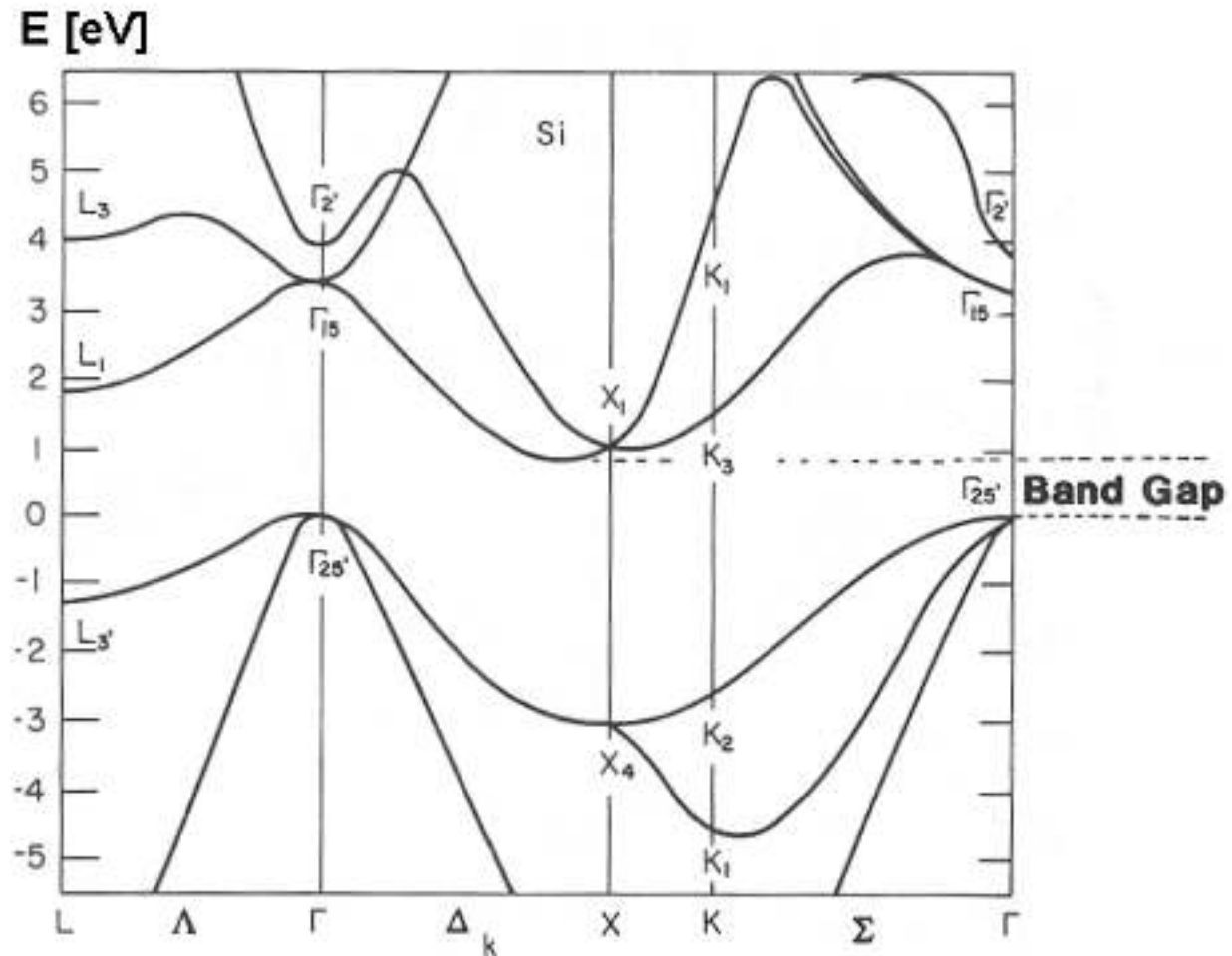
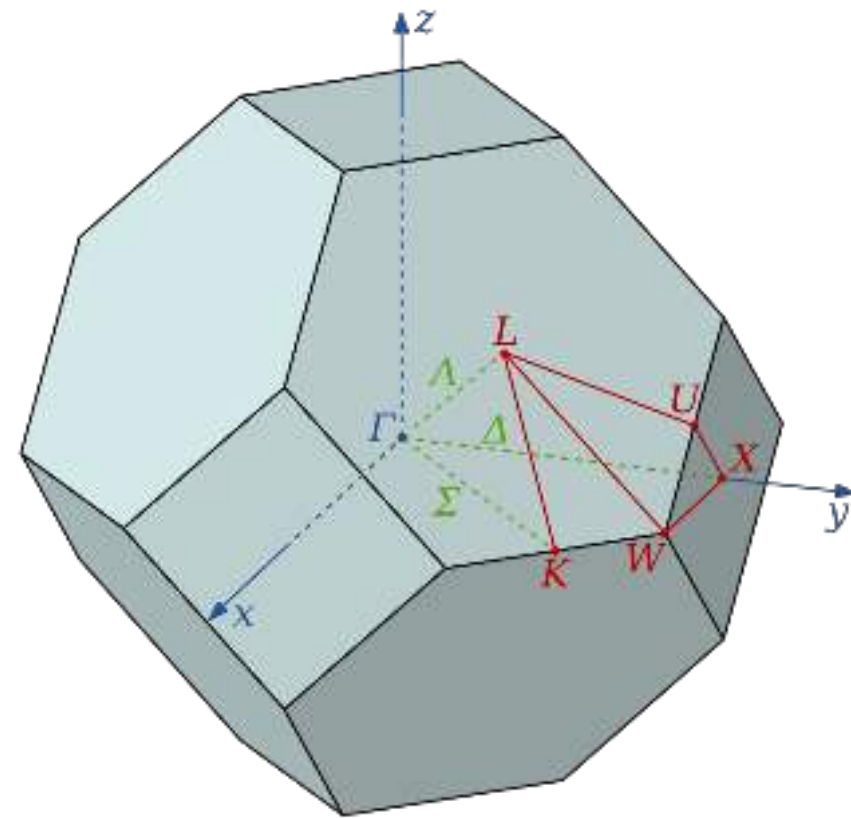
1 pás \leftrightarrow N hodnot k , $2N$ stavů (N primitivních buněk)

Si: (Ne)3s²3p² \rightarrow 8 valenčních e⁻, struktura diamantu



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

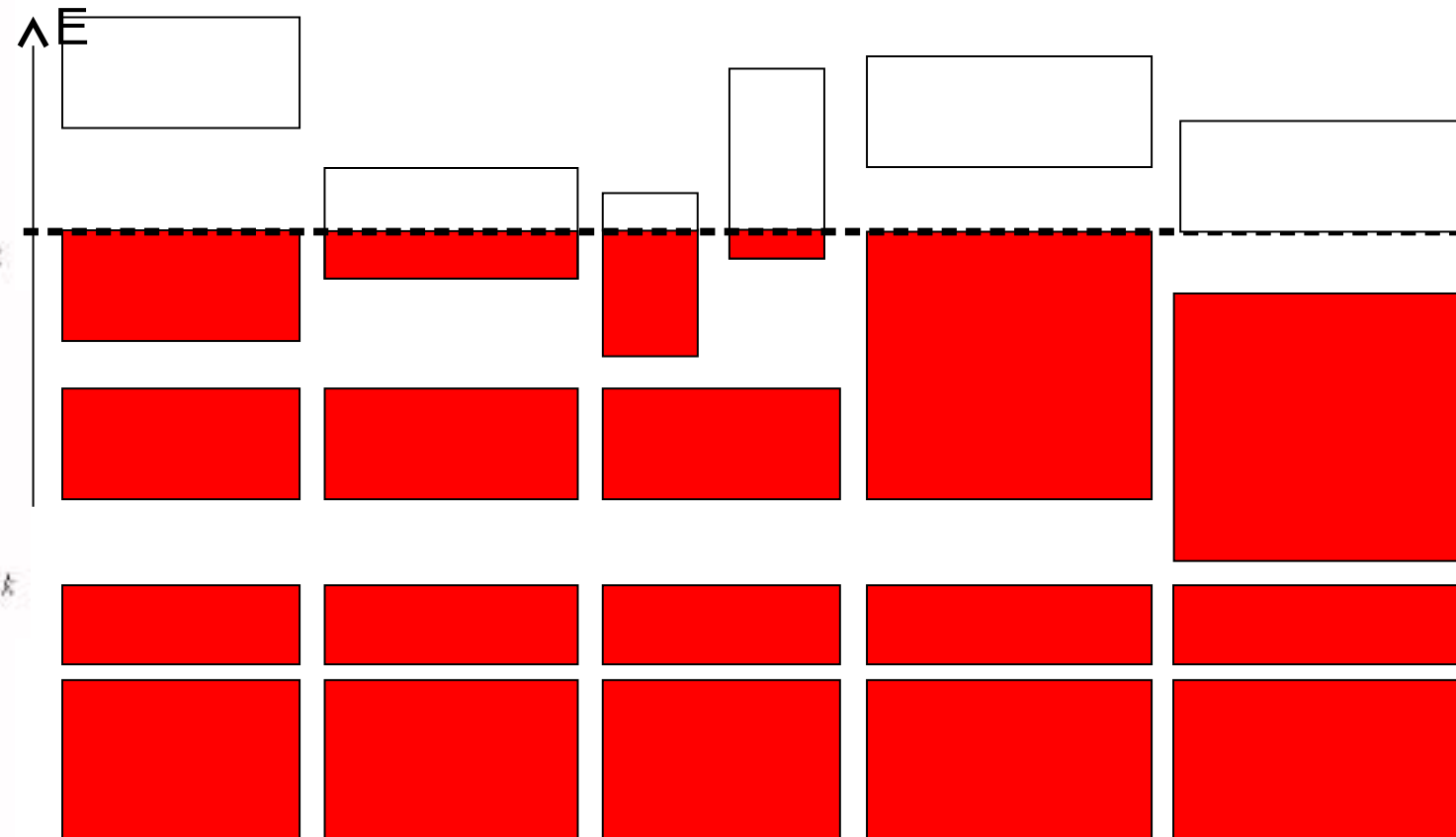
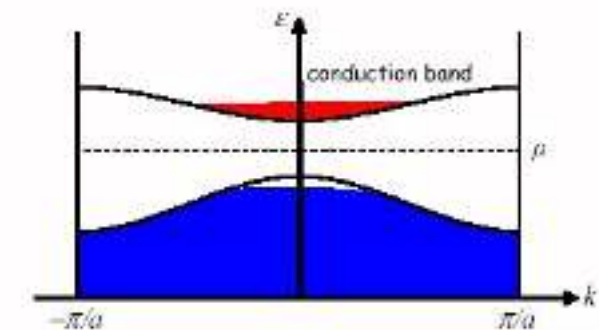
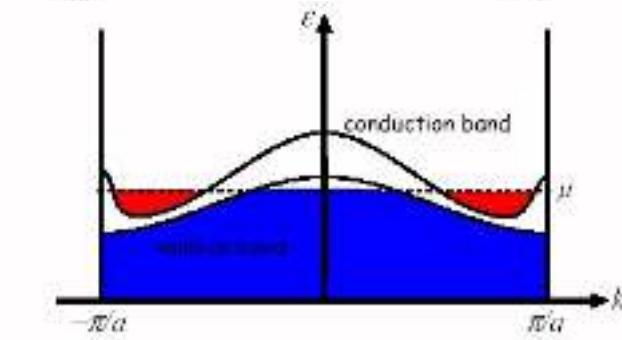
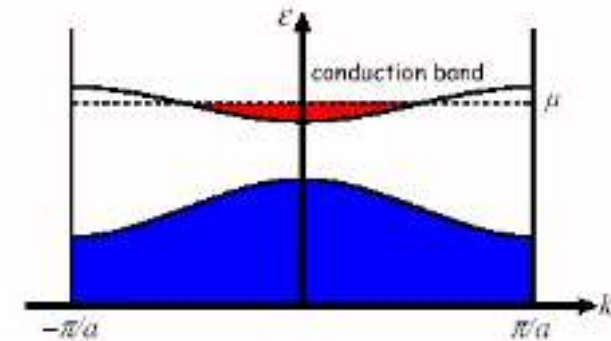
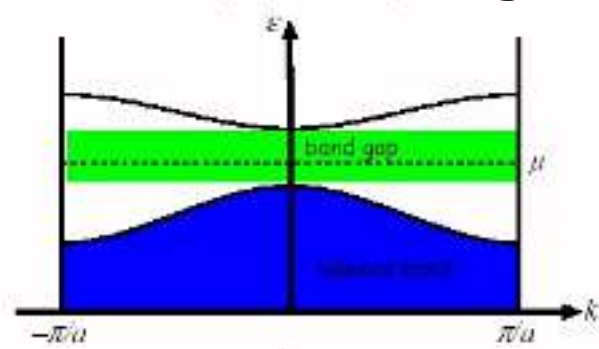
Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura

rozdělení pevných látek podle zaplnění pásů



izolátor

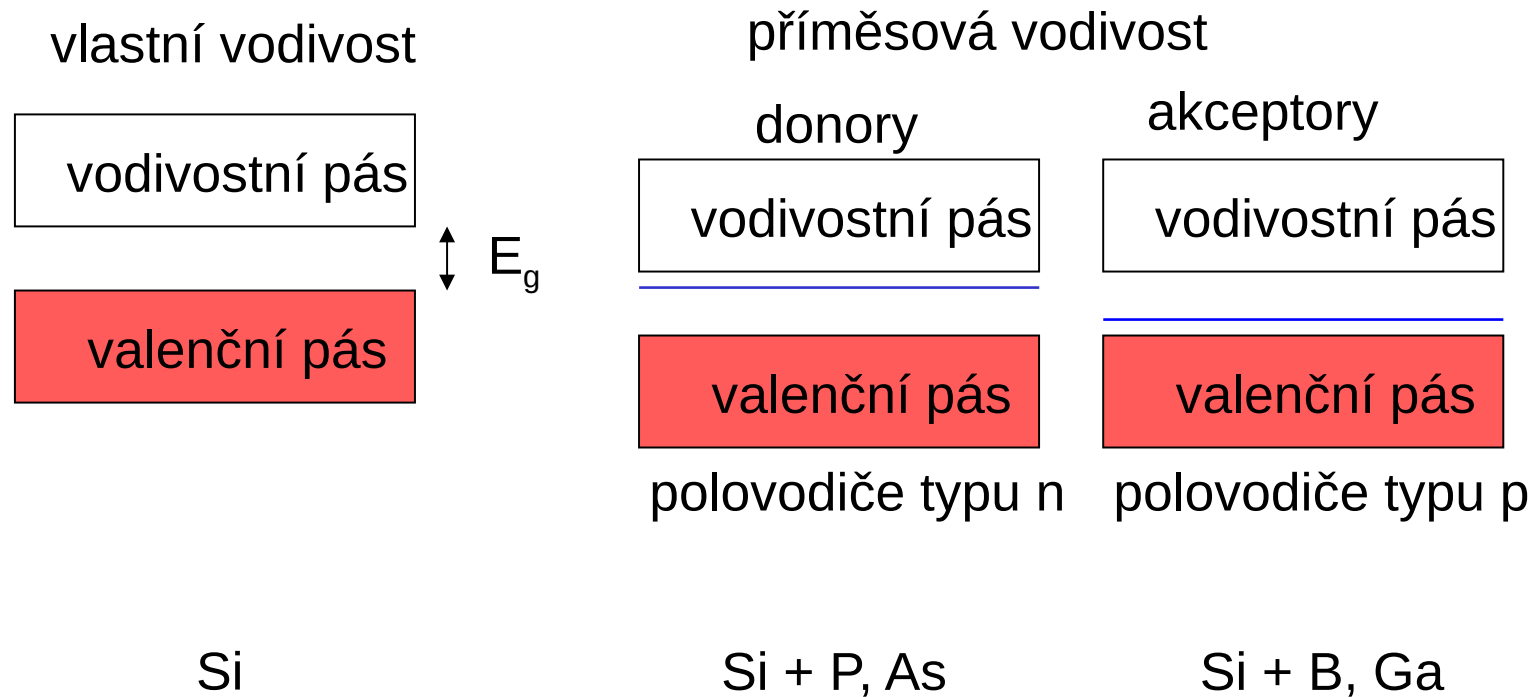
kov

polokov

polovodič

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura polovodičů



$$E_{d,a} = \frac{e'^4 m^*}{2\hbar^2 \varepsilon}$$

vlastní vodivost

vodivostní pás

$$E_g = 1,14 \text{ eV}$$

$\updownarrow E_g$

valenční pás



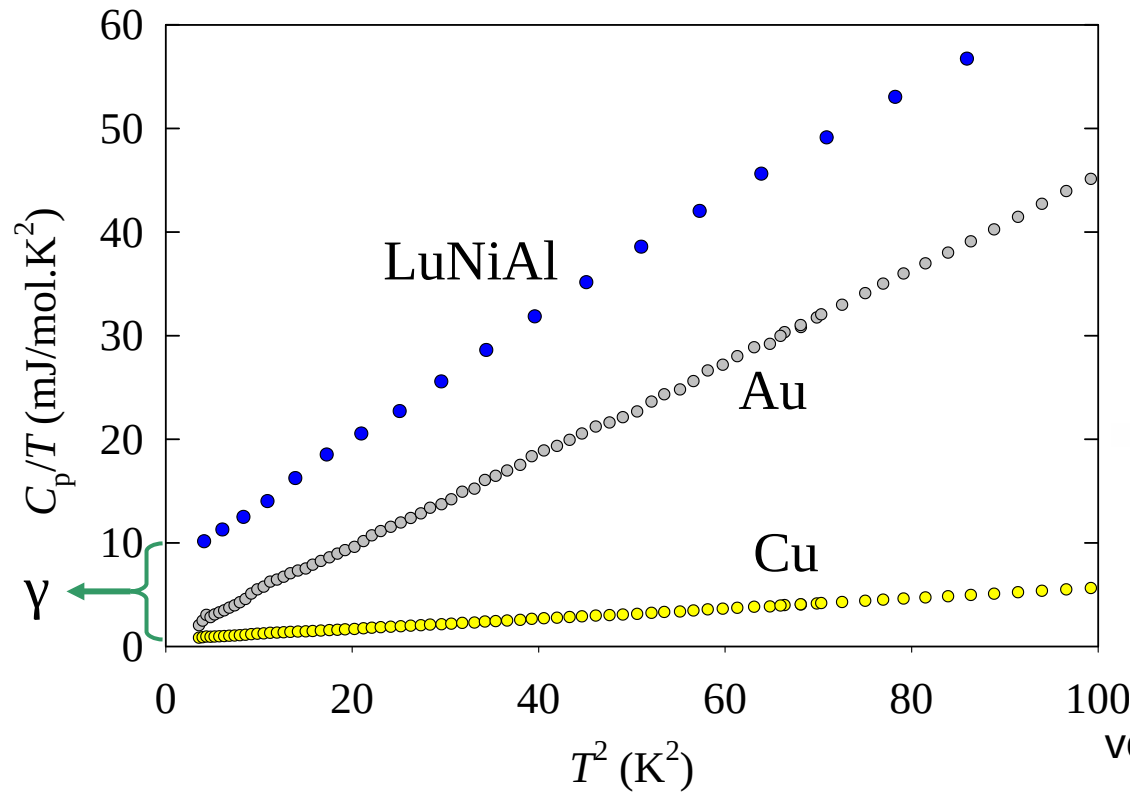
$\lambda > 1.09 \mu\text{m}$



$\lambda < 1.09 \mu\text{m}$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – tepelné vlastnosti elektronového plynu



$$T \ll \theta_D \quad C_V = \gamma T + \beta T^3$$

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

volné elektrony vs. reálné kovy

↓
efektivní hmotnost m^*

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{volne}}$$

γ ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-2}$)

	Li	Na	K	Fe	Mn	Cu	Zn	Ag	Au	Al	Ga
volné el.	0.8	1.1	17	0.6	0.6	0.5	0.8	0.6	0.6	0.9	1.0
experiment	1.6	1.4	2.1	4.6	15.2	0.7	0.6	0.6	0.7	1.3	0.6

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura polovodičů, efektivní hmotnost

efektivní hmotnost = reakce na vnější pole pro elektron v krystalu

$$v_n(\vec{k}) = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t}$$
$$F = \hbar \frac{\partial k}{\partial t}$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

anizotropie

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{xy} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y}$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = \left(\frac{1}{m^*} \right)_{xy} F_y$$

... souvisí se zakřivením pásu $E(k)$

Atomová fyzika a elektronová struktura látek

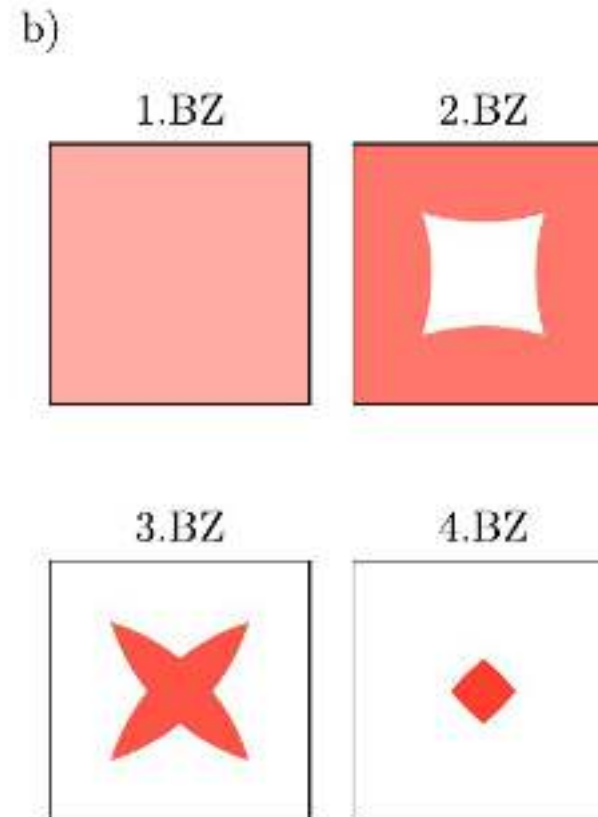
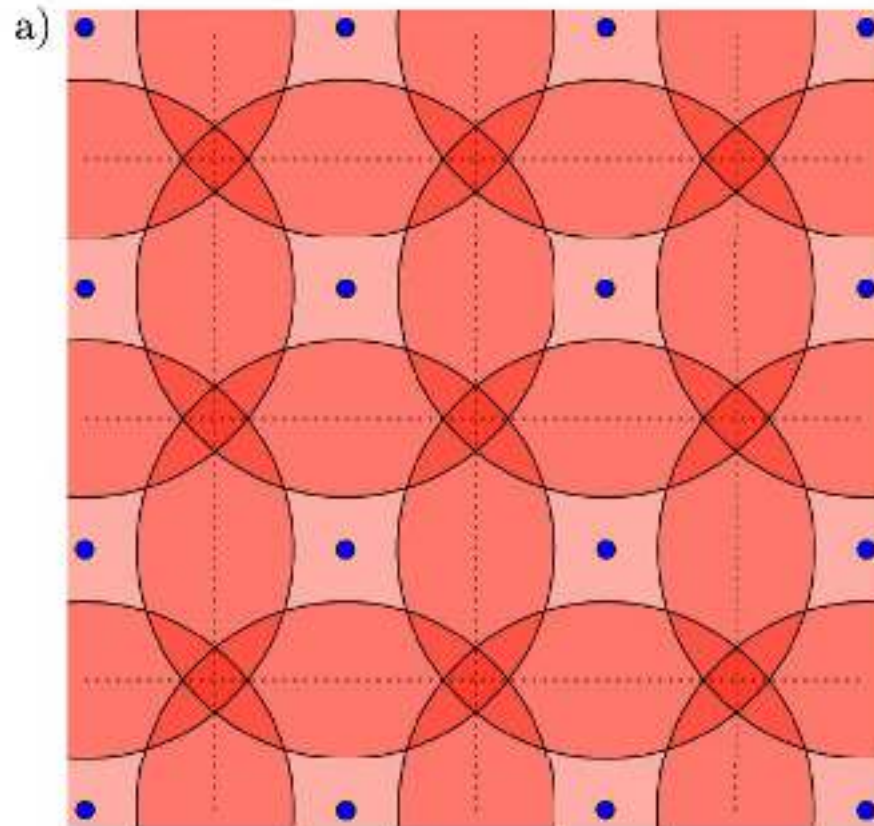
Elektronová struktura pevných látek – Fermiho plocha

neobsazené stavy

obsazené stavy

plocha konstantní energie E_F v k-prostoru

tvar Fermiho plochy → elektrické vlastnosti kovu



Atomová fyzika a elektronová struktura látek

Elektronová struktura pevných látek – Fermiho plocha

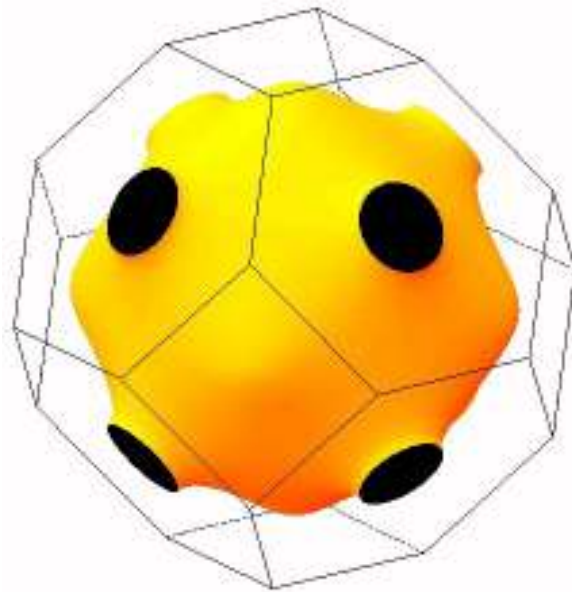
neobsazené stavy

obsazené stavy

plocha konstantní energie E_F v k-prostoru

tvar Fermiho plochy \longrightarrow elektrické vlastnosti kovu

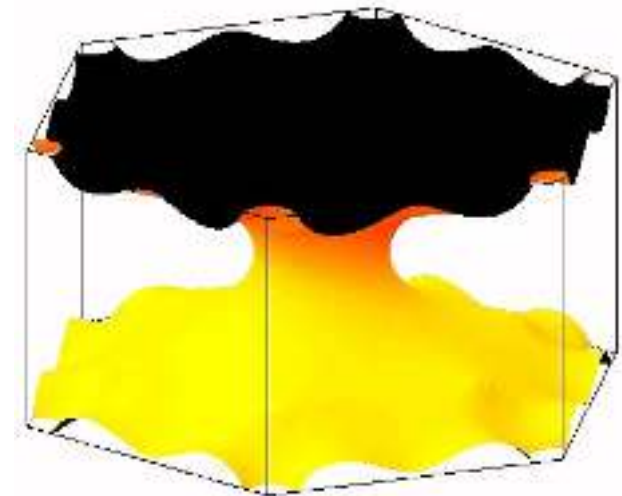
Cu (fcc)



Al (fcc)

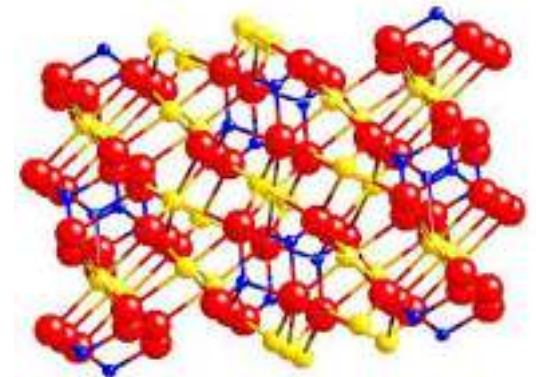
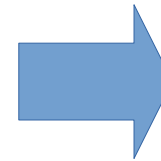
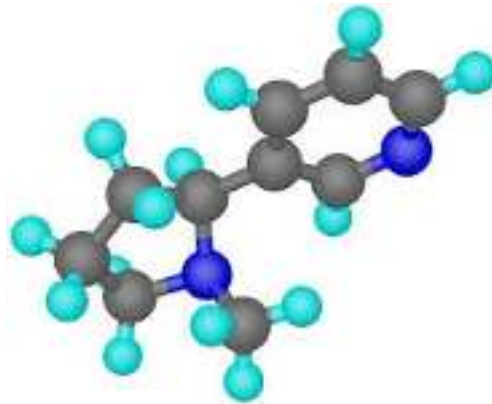
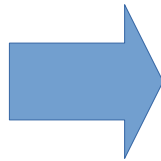
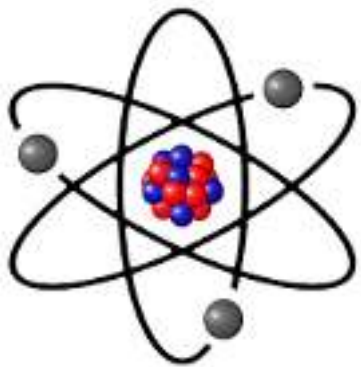


Sc (hcp)

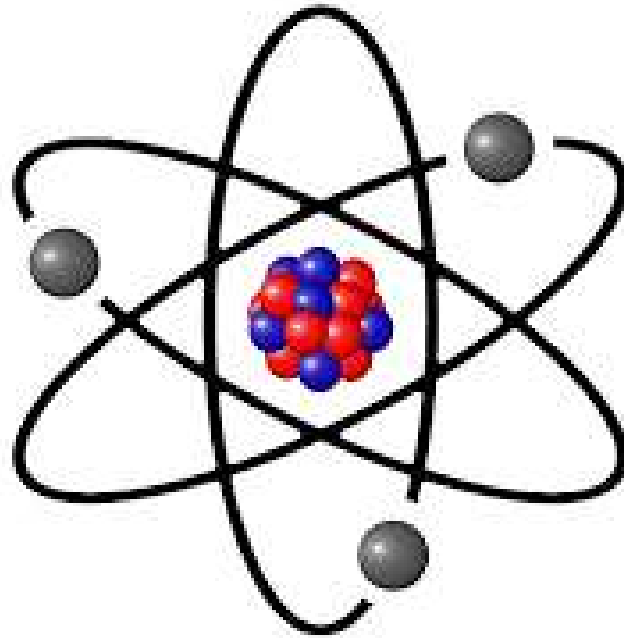


Opakování matka moudrosti

Opakování matka moudrosti



Opakování matka moudrosti



Opakování matka moudrosti

Atomy – spektra, termy

spektroskopie

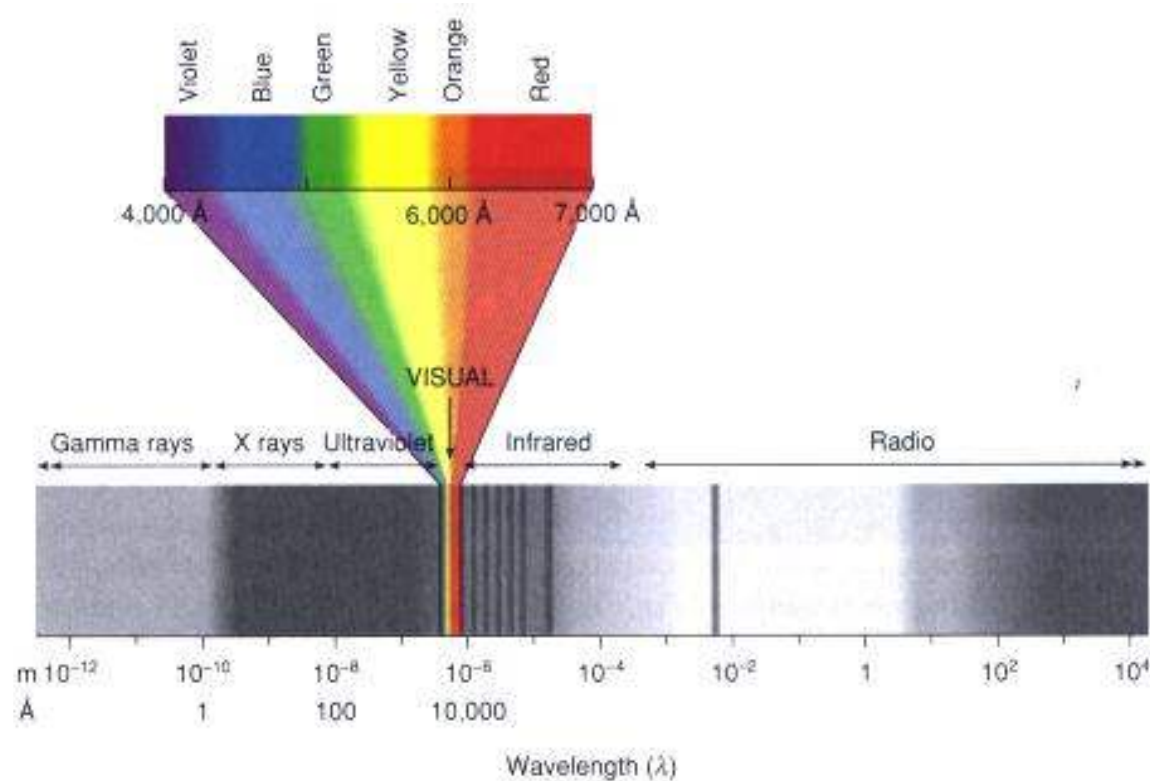
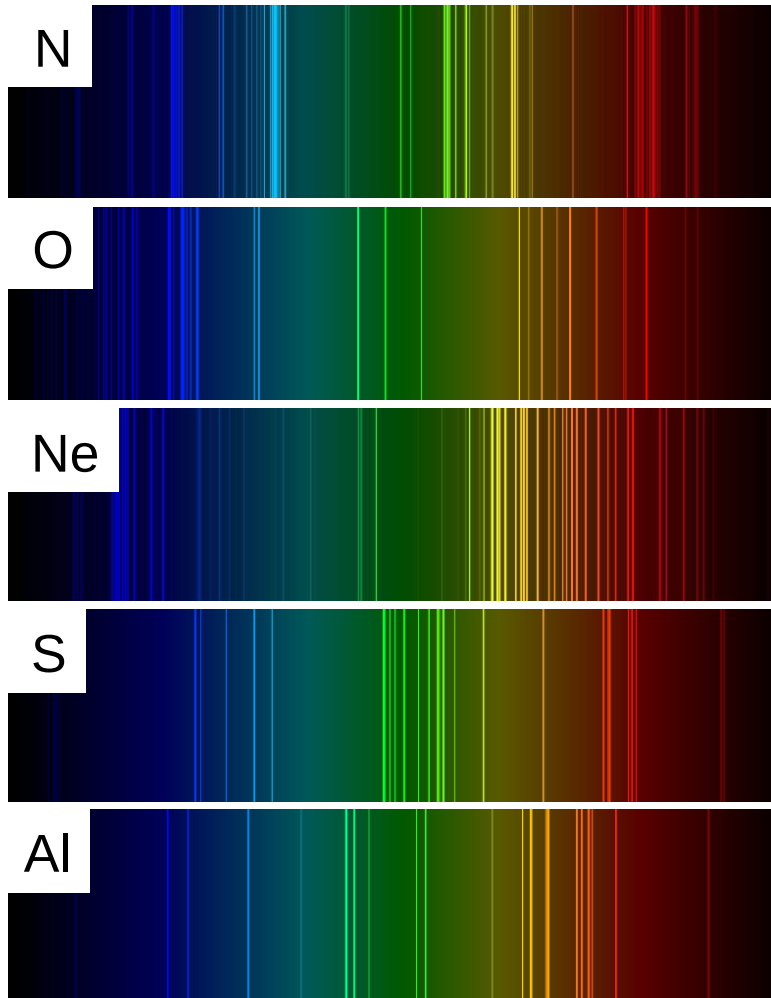
jednotlivé prvky



charakteristická spektra

- identifikace, atlasy spekter

- hledání nových prvků (~ 1/4 nalezena díky spektroskopii)

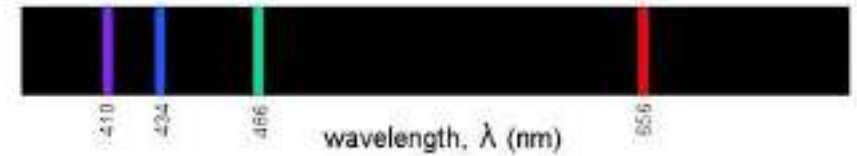


Opakování matka moudrosti

Atomy – spektra, termy

spektrum vodíku – empirický popis

Hydrogen Emission Spectrum



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
 $n = 3, 4, 5, 6$

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)

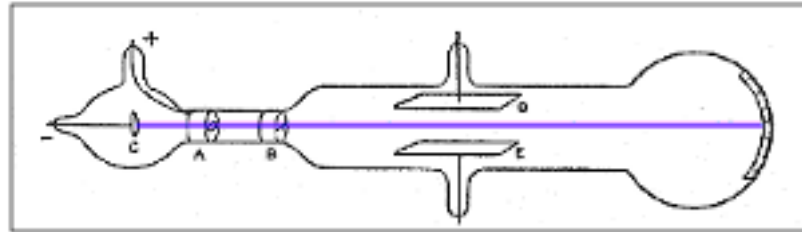
Opakování matka moudrosti

Elektron jako částice - Thomsonův pokus



Joseph John Thomson
(1856-1940)

~ 1897 el. pole



vliv elektromagnetického pole:

$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$
$$\vec{a} = \frac{q}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

z trajektorie pohybu určím $\frac{q}{m}$ ne samotný náboj

Opakování matka moudrosti

Elektron jako částice - Thomsonův pokus



- 1) jediná hodnota $\frac{q}{m}$ ve všech pokusech

$$\frac{q}{m} = -1.76 \cdot 10^{11} \text{ Ckg}^{-1} \dots \text{téměř jako dnes } (-1.758 \cdot 10^{11} \text{ Ckg}^{-1})$$

- 2) hypotéza: je to jediná částice, má náboj $q = q_0 = e$ (z elektrolýzy)

$$m_e = \frac{e}{e/m} = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

objevena první elementární částice, později nazvaná **elektron**

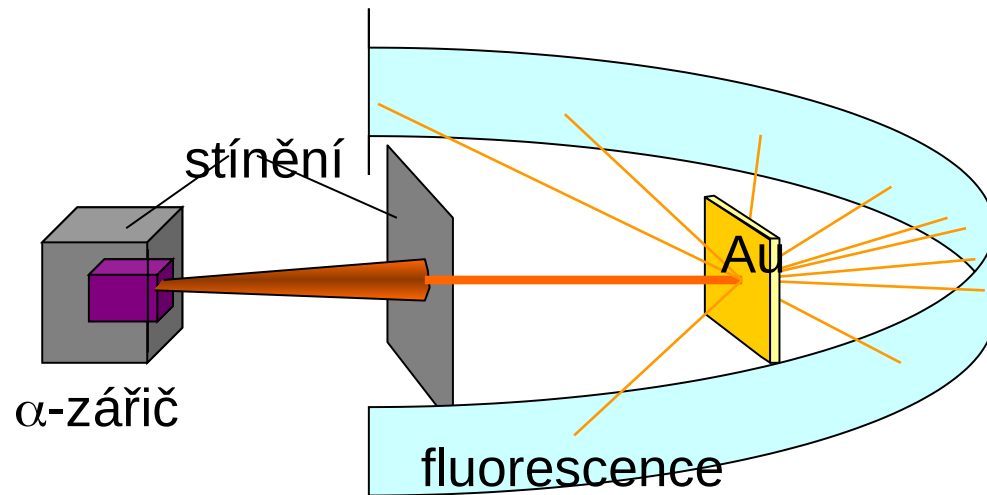
1906: Nobelova cena pro J.J. Thomsona



J.J. Thomson in Cavendish, Cambridge University

Opakování matka moudrosti

Rutherfordův experiment, Bohrův model atomu

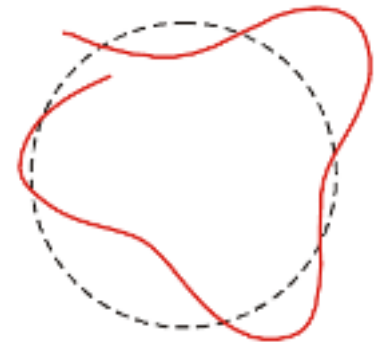
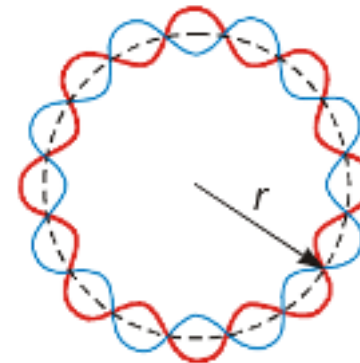
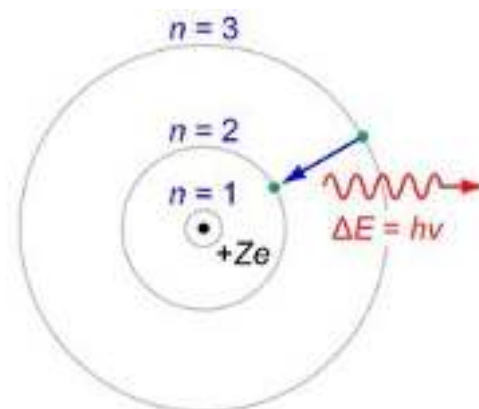
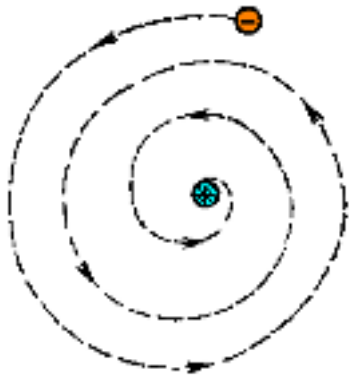


($m = 4u$, $Q=2e$)
 $E \sim 7.7 \text{ MeV}$

- 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



Opakování matka moudrosti

Rutherfordův experiment, Bohrův model atomu

Bohrův model – atom vodíku

moment hybnosti $L_n = n\hbar$

$$L_n = mv_n r_n$$

$$m \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{Ze'^2}{r_n^2}$$

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

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

Opakování matka moudrosti

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)

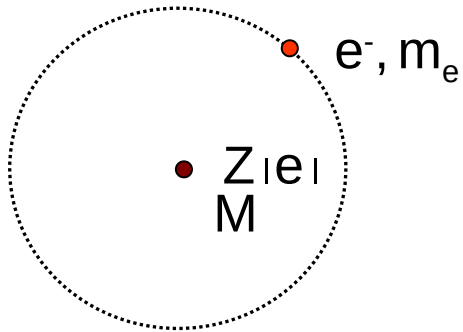
Table I. Calculated wavelengths (*in vacuo*) of the Balmer lines of hydrogen, deuterium, and tritium.

	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 $109677.759 \text{ cm}^{-1}$.

Opakování matka moudrosti

Elektronová struktura atomů – vodíkupodobné ionty (jednoelektronové)



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



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

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

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

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

Ry^* relativita

Opakování matka moudrosti

Atom – kvantový popis, kvantová čísla, periodická tabulka

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

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

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

kvantování průmětu L

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

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

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

sharp principal difuse fundamental

Opakování matka moudrosti

Atom – kvantový popis, kvantová čísla, periodická tabulka

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

jedno e⁻ H

$$H\Psi = E\Psi$$

Hartreeho rovnice

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

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

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

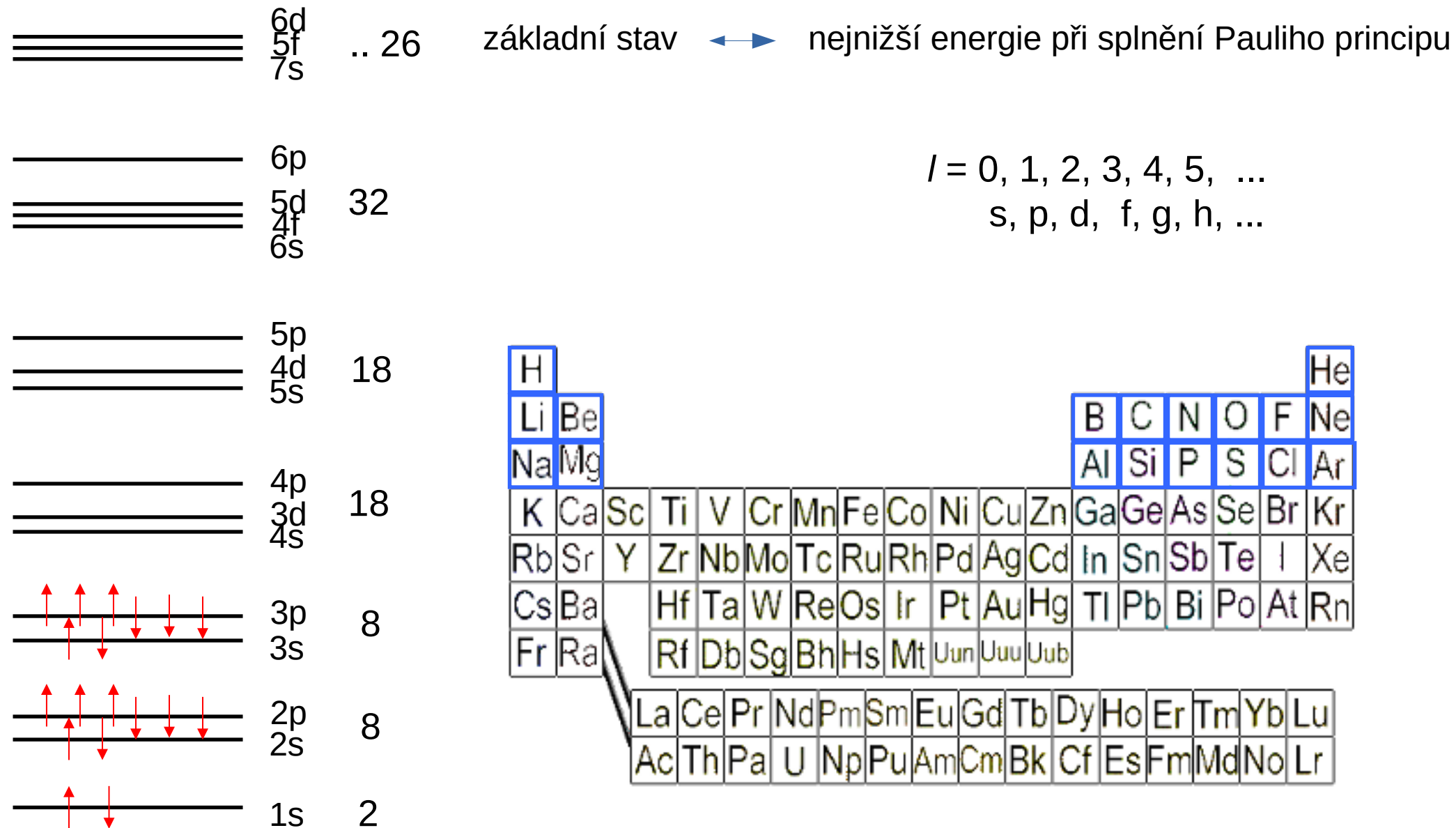
H-F rovnice: Hartree + **výměnný člen**

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

Opakování matka moudrosti

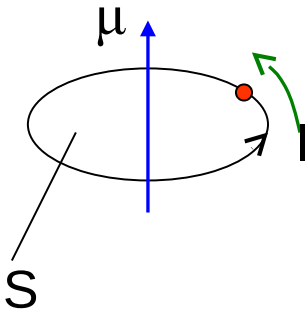
Atom – kvantový popis, kvantová čísla, periodická tabulka

zaplňování jednotlivých kvantových stavů:



Opakování matka moudrosti

Zeemanův jev (LSJ)



1) **orbitální** magnetický moment (... moment proudové smyčky)

$$L = m_e r v$$

$$\mu_l = IS = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e r v = -\frac{e}{2m_e} m_e r v = -\frac{e}{2m_e} L = \gamma L$$

gyromagnetický poměr: $\gamma = \frac{\mu}{L}$

kvantování: $L^2 = \hbar^2 l(l+1) \quad L_z = \hbar m_l$

$$\mu_l = -\frac{e\hbar}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} \quad \mu_{lz} = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l$$

Bohrův magneton: $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2 \text{ (JT}^{-1}\text{)}$

2) **spinový** magnetický moment

$$\mu_s = -\frac{e\hbar}{m_e} \sqrt{l_s(l_s+1)}$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \quad \gamma_s = -\frac{\mu_s}{s} = -\frac{e}{m_e}$$

$$\mu_{sz} = -\frac{e\hbar}{m_e} m_s = -2\mu_B m_s = \pm \mu_B$$

Opakování matka moudrosti

Zeemanův jev (LSJ)

normální Zeemanův jev

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = m_l \mu_B B$$

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



$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_0 \\ &\Delta U_0 + \mu B \\ &\Delta U_0 - \mu B \end{aligned}$$

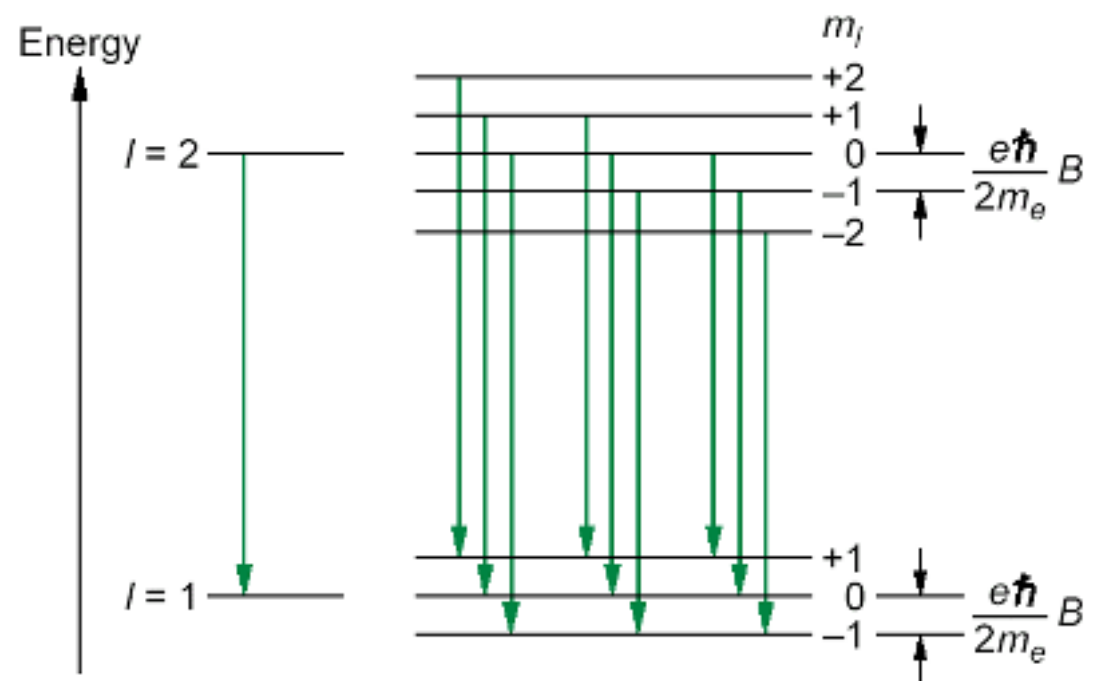


$B = 0$



$B \neq 0$

$$\Delta \lambda = \frac{q}{m} \frac{\lambda_0^2}{4\pi c} B$$



$B_{\perp} = 540 \text{ mT}$

Opakování matka moudrosti

$B_{\parallel} = 540 \text{ mT}$

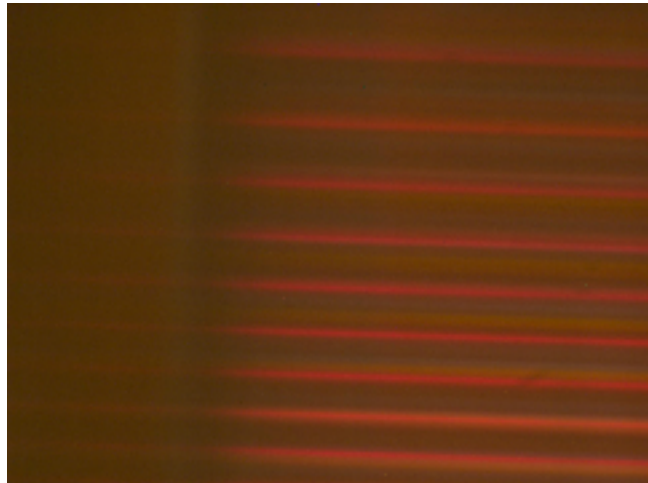
$B = 0 \text{ T}$

$B_{\perp} = 790 \text{ mT}$

$B_{\parallel} = 790 \text{ mT}$

$B_{\perp} = 950 \text{ mT}$

$B_{\parallel} = 950 \text{ mT}$



Opakování matka moudrosti

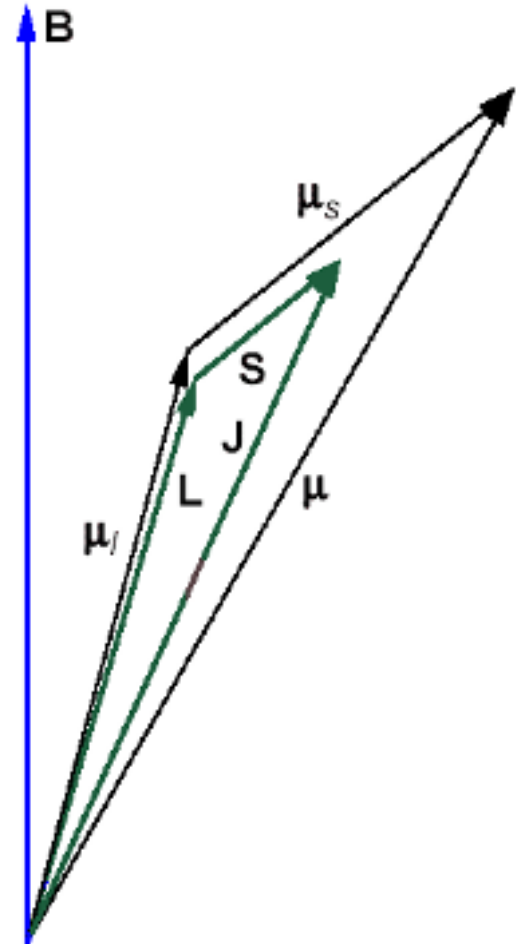
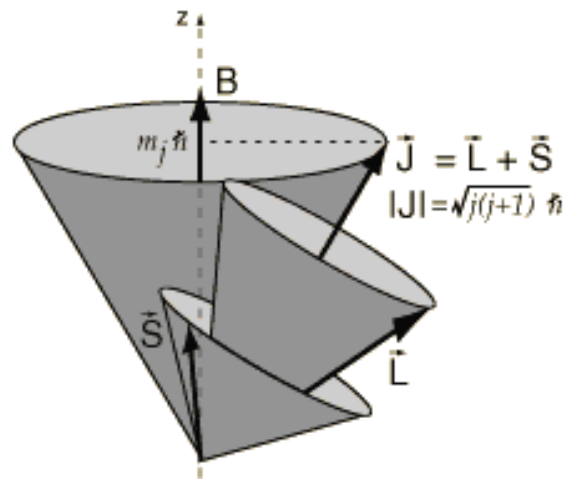
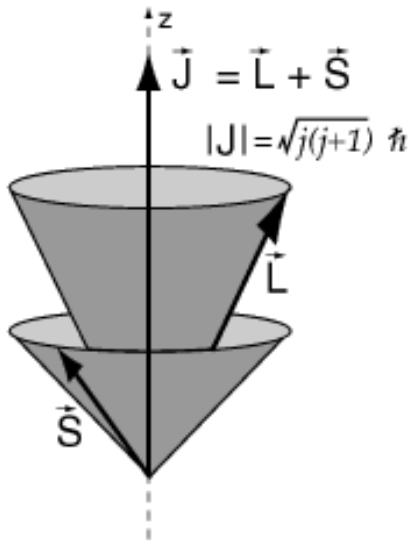
Zeemanův jev (LSJ)

anomální Zeemanův jev

spin

celkový moment hybnosti $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} + \left(-\frac{e}{m_e}\vec{S}\right) = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\vec{L} + 2\vec{S})$$



Opakování matka moudrosti

Zeemanův jev (LSJ)

anomální Zeemanův jev

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B$$

$$\mu_J = \frac{\vec{\mu}_J \cdot \vec{J}}{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S})(\vec{L} + \vec{S})}{J}$$

$$\mu_z = \mu_J \frac{\vec{J} \cdot \vec{B}}{JB} = \mu_J \frac{J_z}{J} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{(\vec{L} + 2\vec{S})(\vec{L} + \vec{S})}{J^2} J_z$$

$$\mu_z = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J J_z$$

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

Landéův g-faktor

$$E_{\alpha LSJ J_z} = E_{\alpha LSJ} + \mu_B g_J m_J B$$

Opakování matka moudrosti

Zeemanův jev (LSJ)

Hundova pravidla – postup při obsazení částečně zaplněné slupky:

1. maximální spinový moment S

2. maximální orbitální moment L v souladu s max. S

3. je-li slupka zaplněná méně než z poloviny je $J = |L - S|$

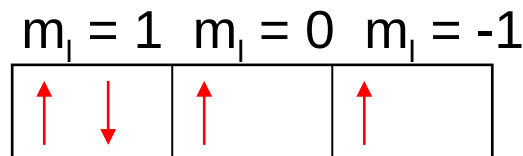
je-li slupka zaplněná více než z poloviny je $J = L + S$

označení termu: $2S+1 X_J$

$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$

$X = S, P, D, F, G, H, I$

kyslík O: $1s^2 2s^2 2p^4$



základní stav: 3P_2

Opakování matka moudrosti

skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{|\vec{J}|^2 - |\vec{L}|^2 - |\vec{S}|^2}{2} \quad \mathbf{J}^2 = \hbar^2 J(J+1) \quad \mathbf{L}^2 = \hbar^2 L(L+1) \quad \mathbf{S}^2 = \hbar^2 S(S+1)$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

pro $\vec{L} = 0$ nebo $\vec{S} = 0 \rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = 0$

1 elektron $L=1, S=1/2$

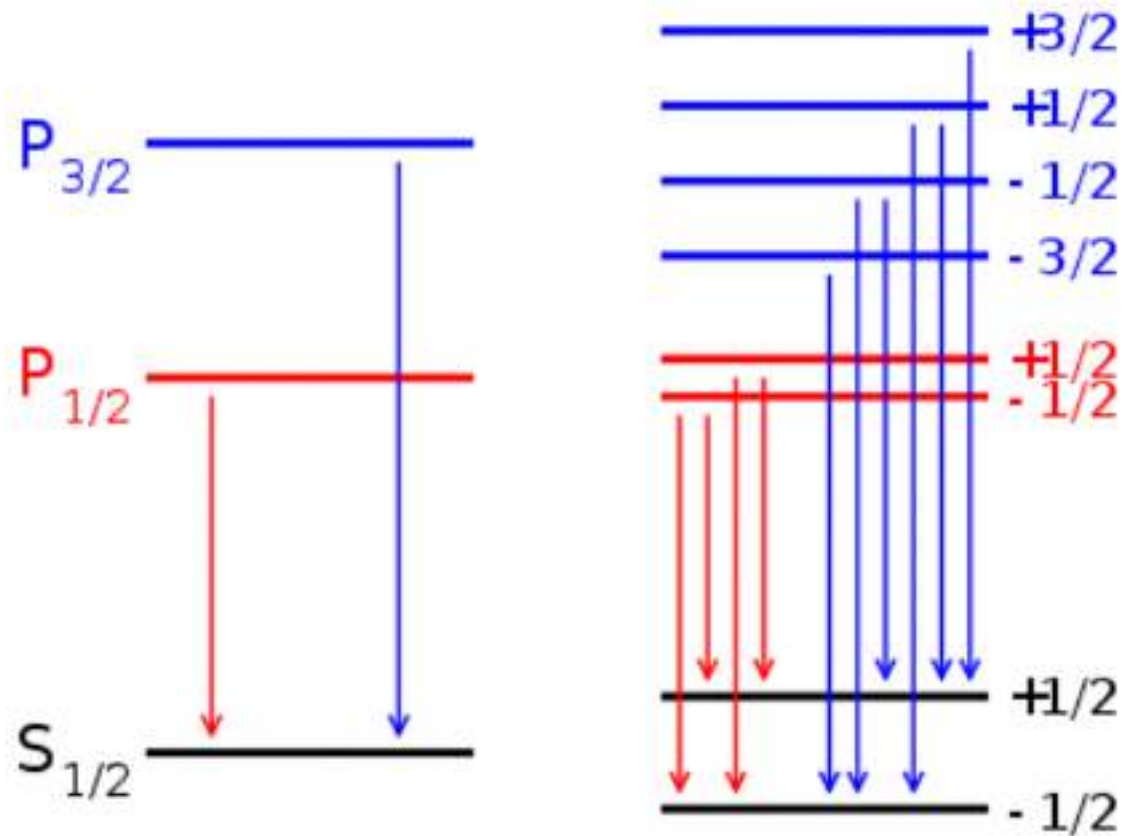
$$S = \frac{1}{2} \rightarrow S(S+1) = \frac{3}{4} \quad |L - S| \geq J \geq L + S$$

$$L = 1 \rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2} L & J = L + \frac{1}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2} ((L+1)) & J = L - \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Opakování matka moudrosti

skládání orbitálního a spinového momentu hybnosti:



S-O štěpení

štěpení v mg.poli
(Zeemanův jev)

Opakování matka moudrosti

Symetrie – operace symetrie

prvky symetrie – osa otáčení (n-četná), rovina zrcadlení, inverze, inverzní osa, identita

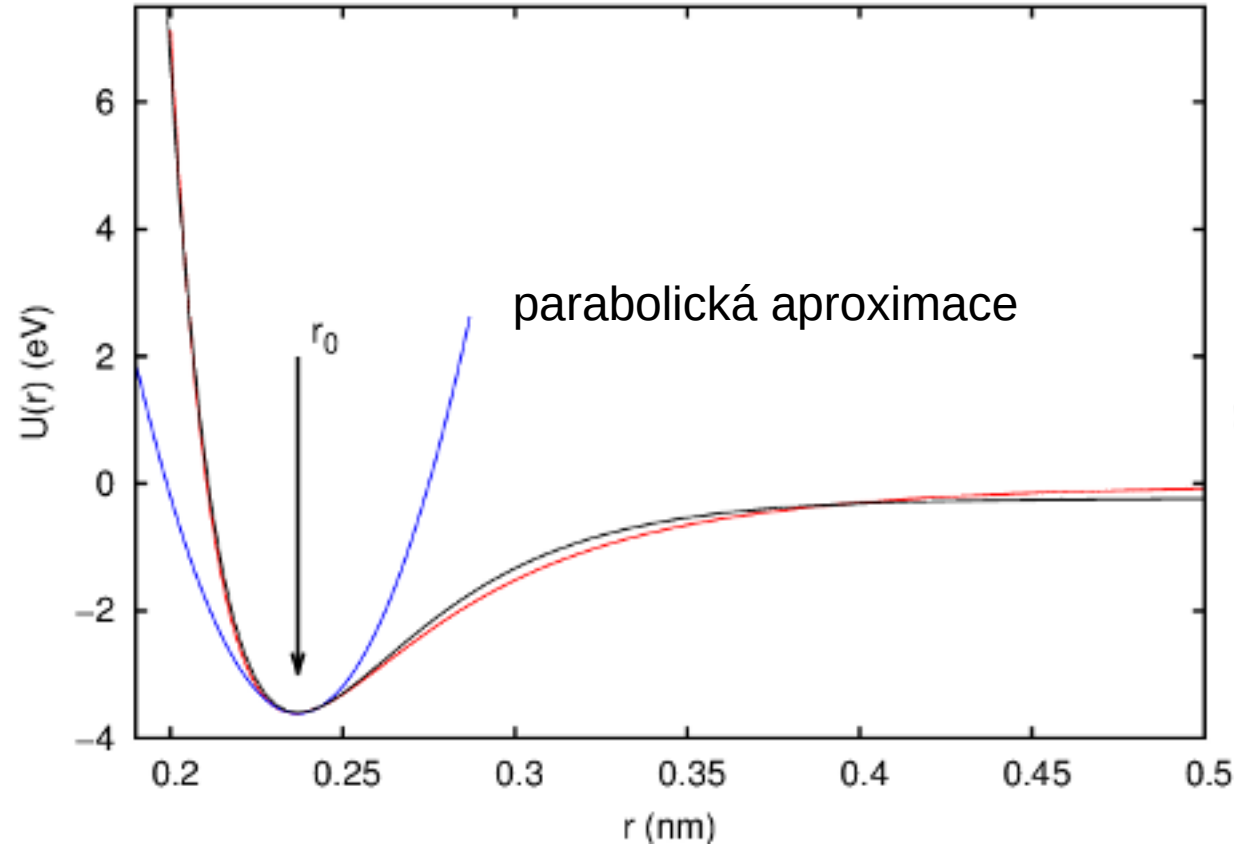
prvky symetrie molekul tvoří tzv. **bodovou grupu** (není posunutí, translace)

$$C_4 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2} & \sin \frac{\pi}{2} \\ -\sin \frac{\pi}{2} & \cos \frac{\pi}{2} \end{pmatrix}$$

Prvek symetrie		Operace symetrie	
E	celý objekt	E	identita
C_n	osa rotace	C_n	rotace (o úhel $2\pi/n$)
σ	rovina symetrie	σ	zrcadlení
i	střed symetrie	i	inverze
S_n	rotačně-reflexní osa	S_n	nevlastní rotace (složení rotace kolem osy rotace o úhel $2\pi/n$ a zrcadlení v rovině kolmé k této ose)

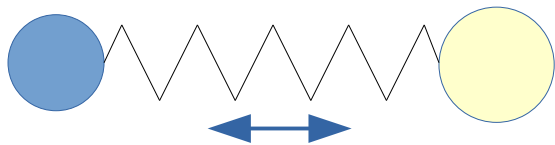
Opakování matka moudrosti

Molekuly – potenciály, vazba



$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^n} + \frac{\beta}{r^m}, \quad n < m$$

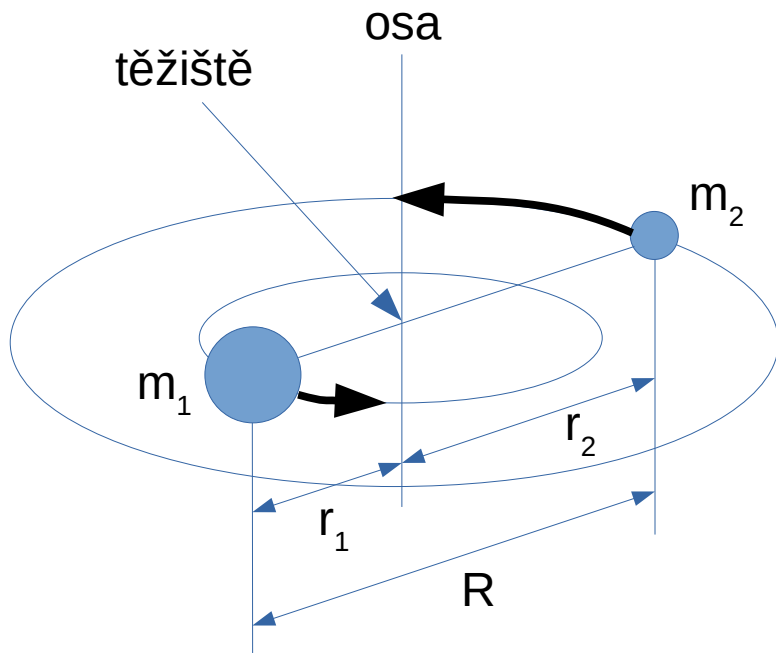
$$U_M(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$$



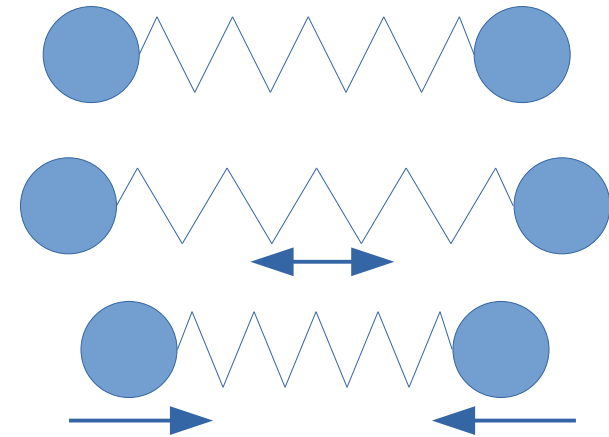
$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2 k}{4Dm'}$$

Opakování matka moudrosti

Molekuly – rotace a vibrace, měrné teplo



tuhost vazby k



$$E_J = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{L^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$
$$E_J = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} + \frac{J^2(J+1)^2\hbar^4}{2I^2 R^2 k}$$

$$E(\nu) = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{m'}} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\hbar^2 k}{4Dm'}$$

Opakování matka moudrosti

Molekuly – rotace a vibrace, měrné teplo

$$E = E_T + \varepsilon_r + \varepsilon_V = E_T + E_r + E_V$$

$$W = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V} \quad Z = ?$$

$$\sum W = 1 \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{Z} \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V} = 1 \quad \longrightarrow \quad Z = \sum e^{-\beta E_T} \cdot e^{-\beta E_r} \cdot e^{-\beta E_V}$$

$$Z = \sum_{(T)} e^{-\beta E_T} \sum_{(r)} e^{-\beta E_r} \sum_{(V)} e^{-\beta E_V} \quad \longrightarrow \quad Z = Z_T \cdot Z_r \cdot Z_V$$

jen vibrace:

$$Z_V = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_0 (n + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_0})^n$$

$$Z_V = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_0}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}}$$

Opakování matka moudrosti

Molekuly – rotace a vibrace, měrné teplo

soubor N molekul:

$$\text{vnitřní energie: } U_V = \sum_{i=0}^N \langle E_V \rangle_i = N \langle E_V \rangle$$

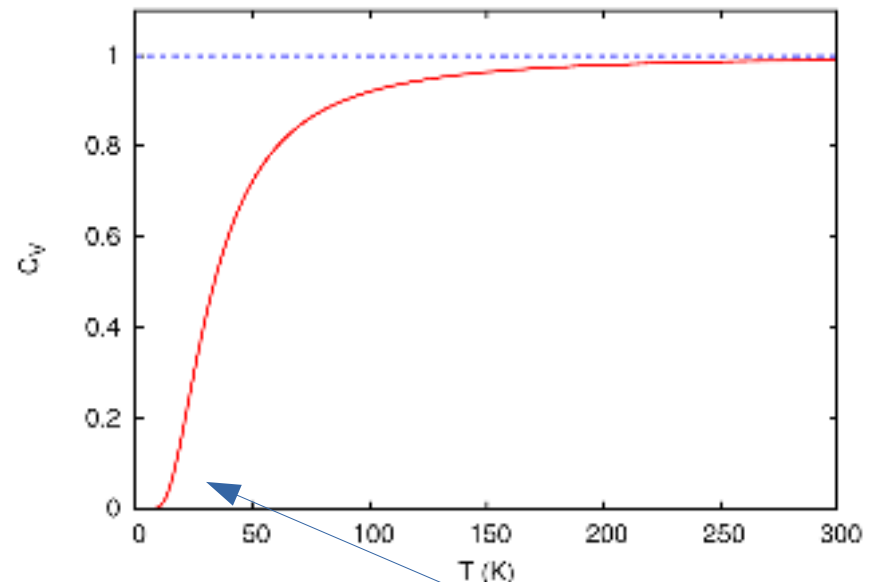
$$\text{na 1 mol: } U_V = N_A \hbar \omega_0 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1} \right)$$

vibrační příspěvek k měrnému teplu:

$$C_V = \frac{\partial U_V}{\partial T} = \frac{\partial U_V}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$C_V = N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\beta \hbar \omega_0}}{(e^{-\beta \hbar \omega_0} - 1)^2}$$

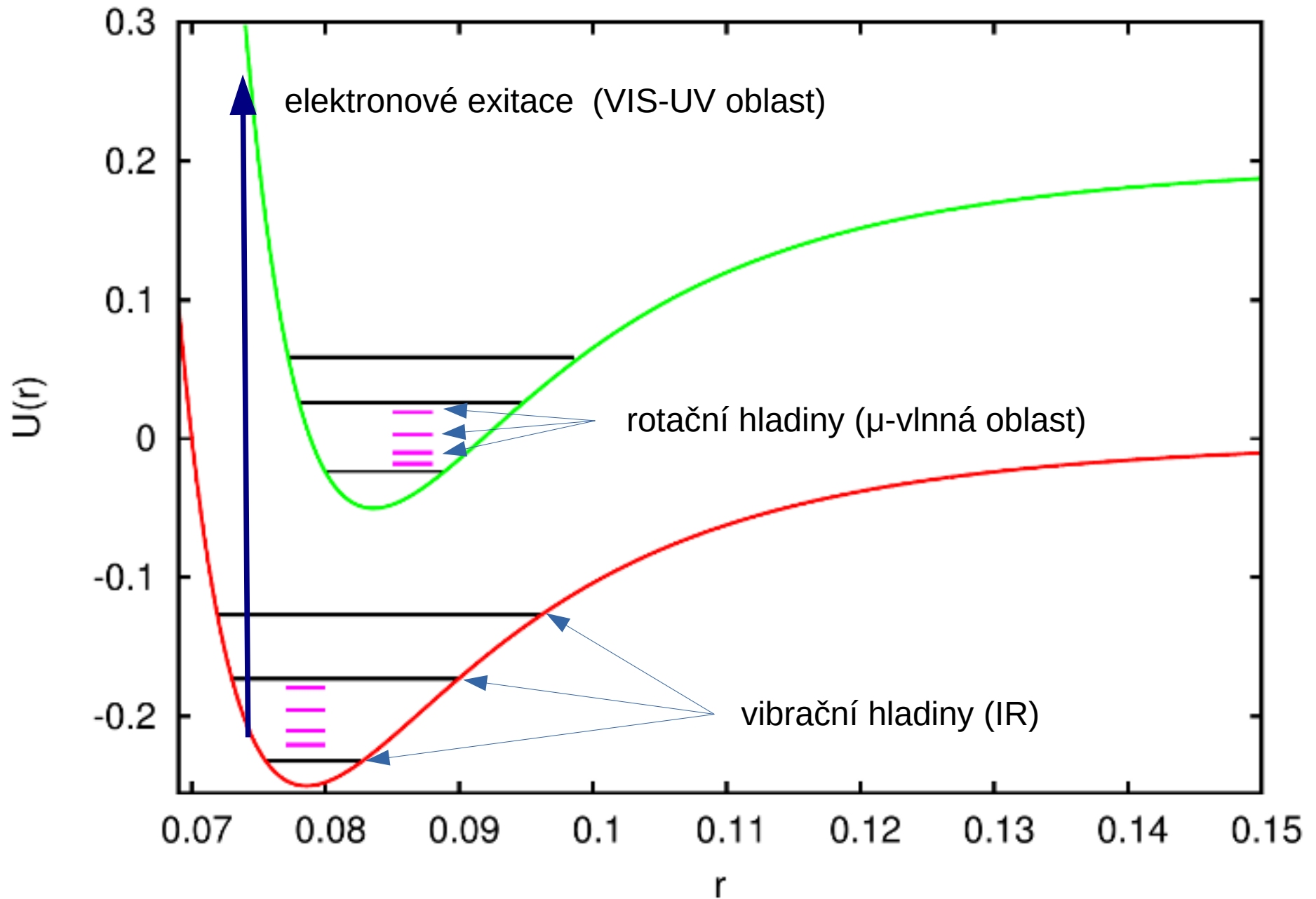
$$T \rightarrow \infty \quad \beta \rightarrow 0 \quad C_V \rightarrow N_A k_B = R$$



$\hbar \omega_0 \sim k_B T$
(nárůst lineární v T)

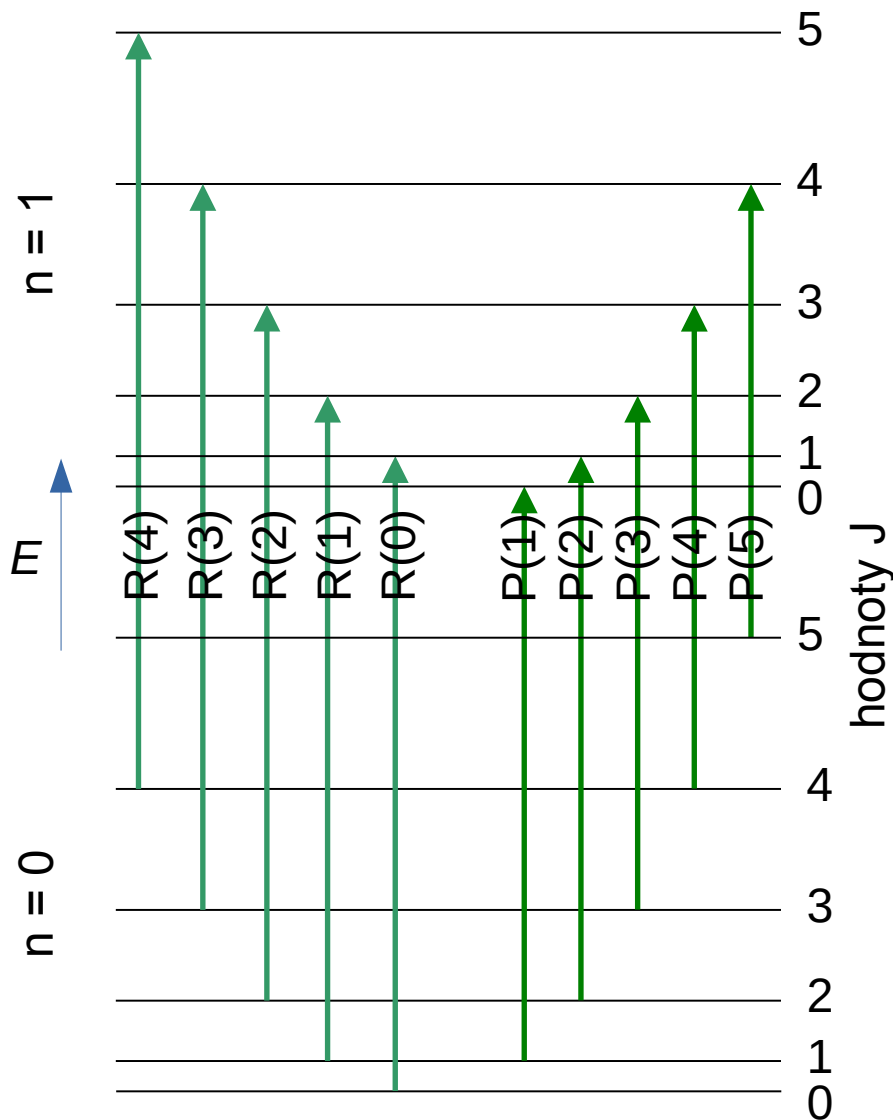
Opakování matka moudrosti

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



Opakování matka moudrosti

Dynamika jader v molekulách – rotační a vibrační spektra – experiment



$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = 1 \\ \Delta J = +1 \end{array} \right\} \text{R-větev}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}((J+1)(J+2) - J(J+1)) \\ &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{I}(J+1) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta n = 1 \\ \Delta J = -1 \end{array} \right\} \text{P-větev}$$

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2I}((J-1)J - J(J+1)) \\ &= \hbar\omega_0 - \frac{\hbar^2}{I}J \end{aligned}$$

$\Delta J = 0$ zakázané přechody pro 2-atomovou molekulu

Opakování matka moudrosti

Molekuly – potenciály, vazba

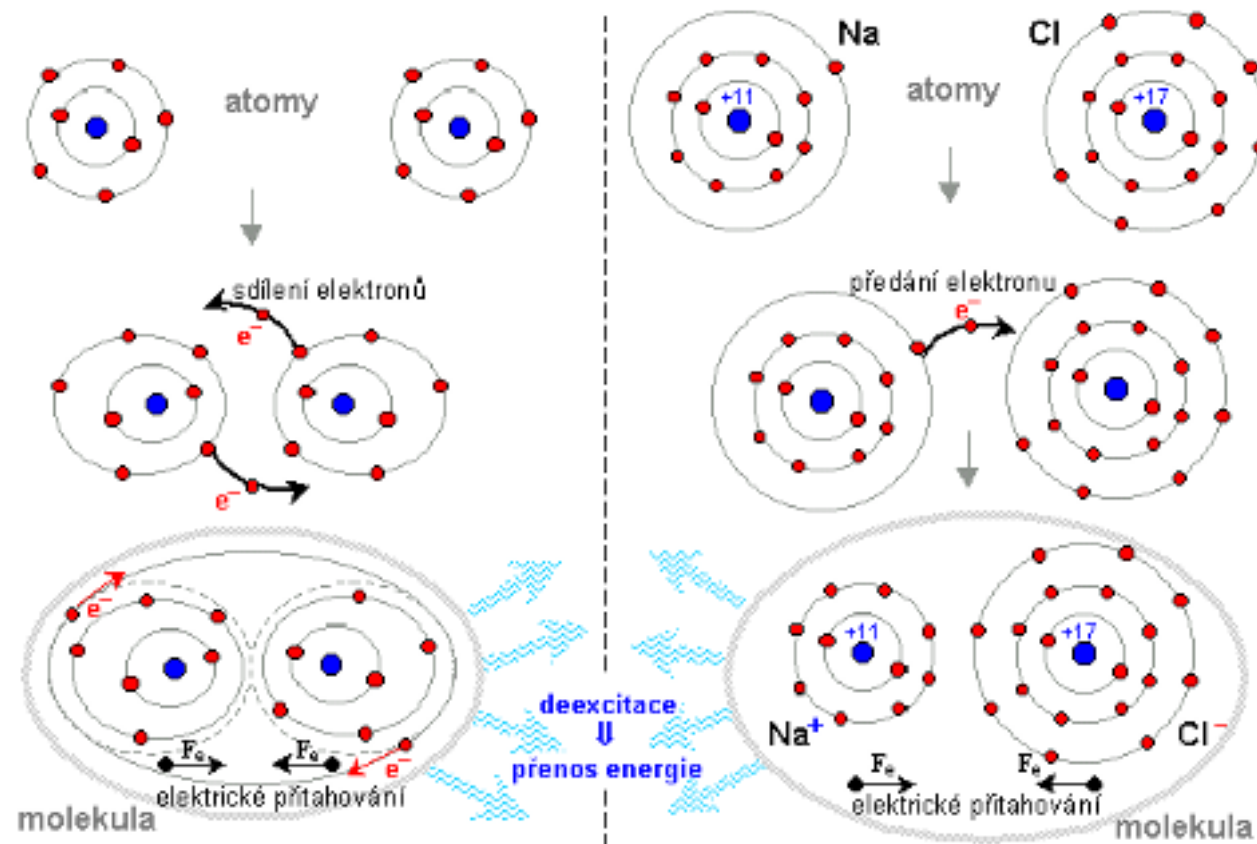
vazba mezi atomy

- kovalentní vazba (sdílené elektrony, H₂)
- iontová vazba (předání elektronu)

$$E_K = E(R_\alpha) - \sum_{\alpha} E_{\alpha}^{atom}$$

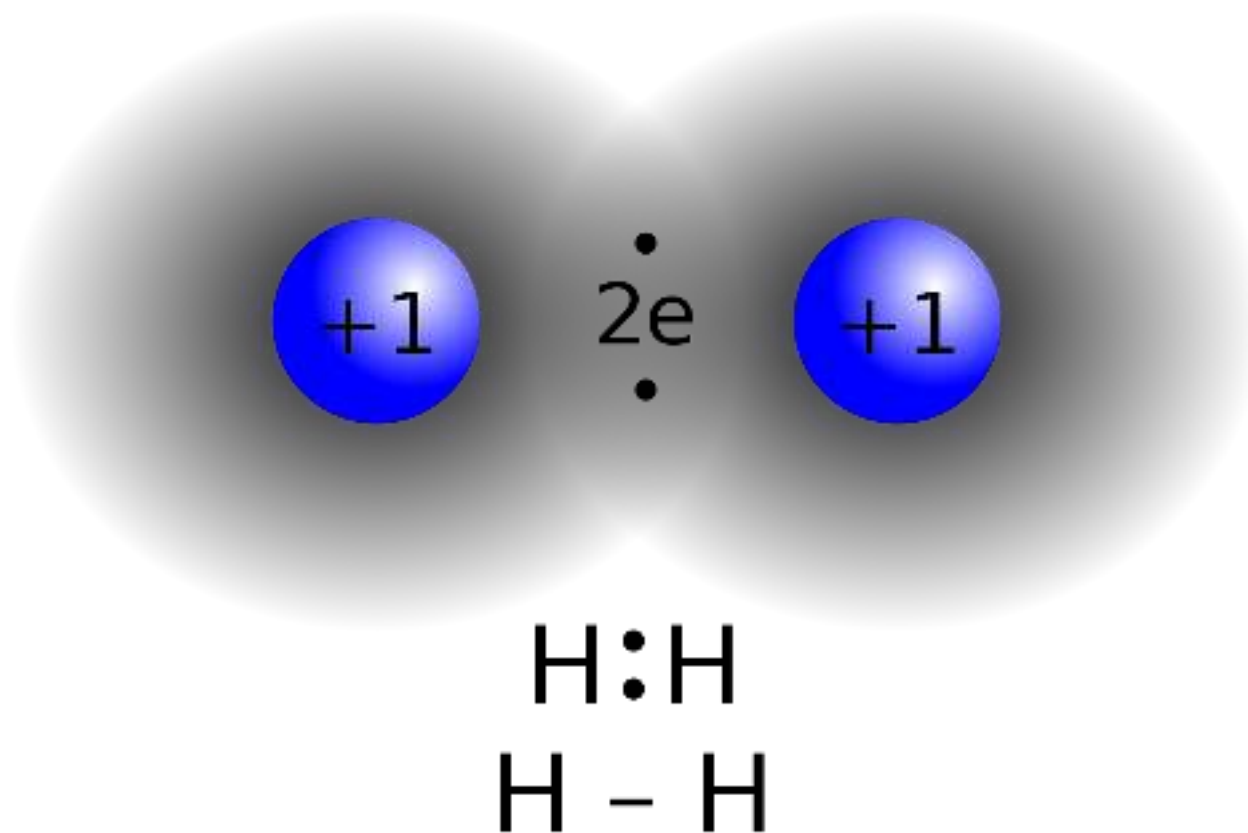
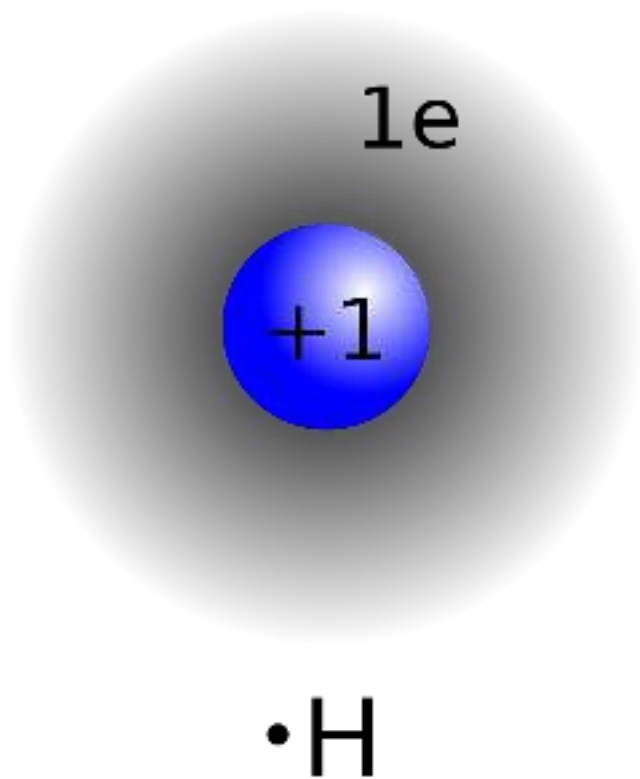
molekula je stabilní $E_{K0} < 0$

molekula není stabilní $E_{K0} > 0$



Opakování matka moudrosti

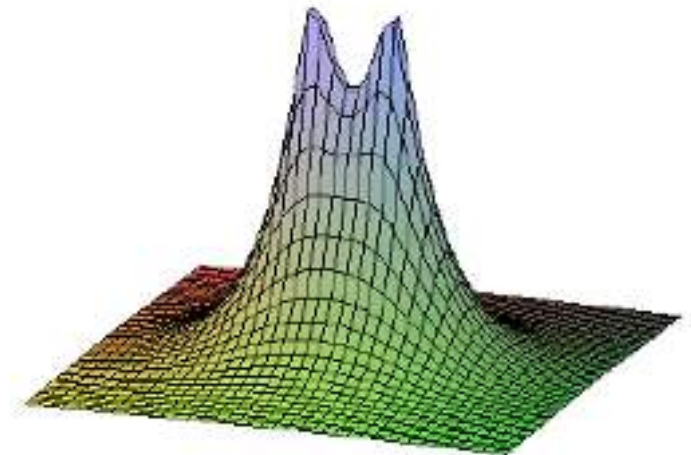
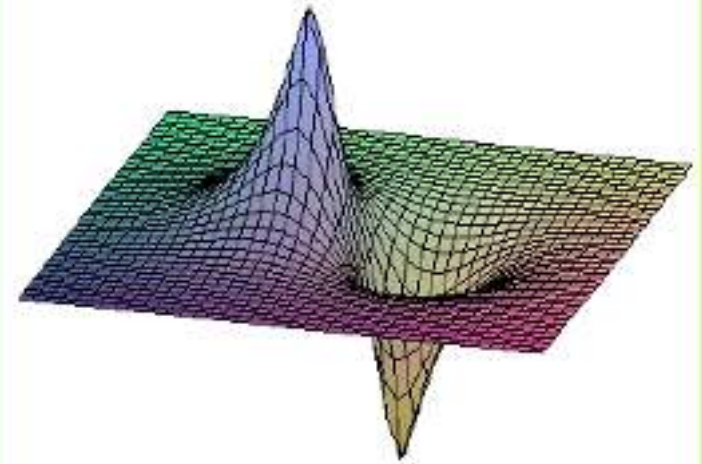
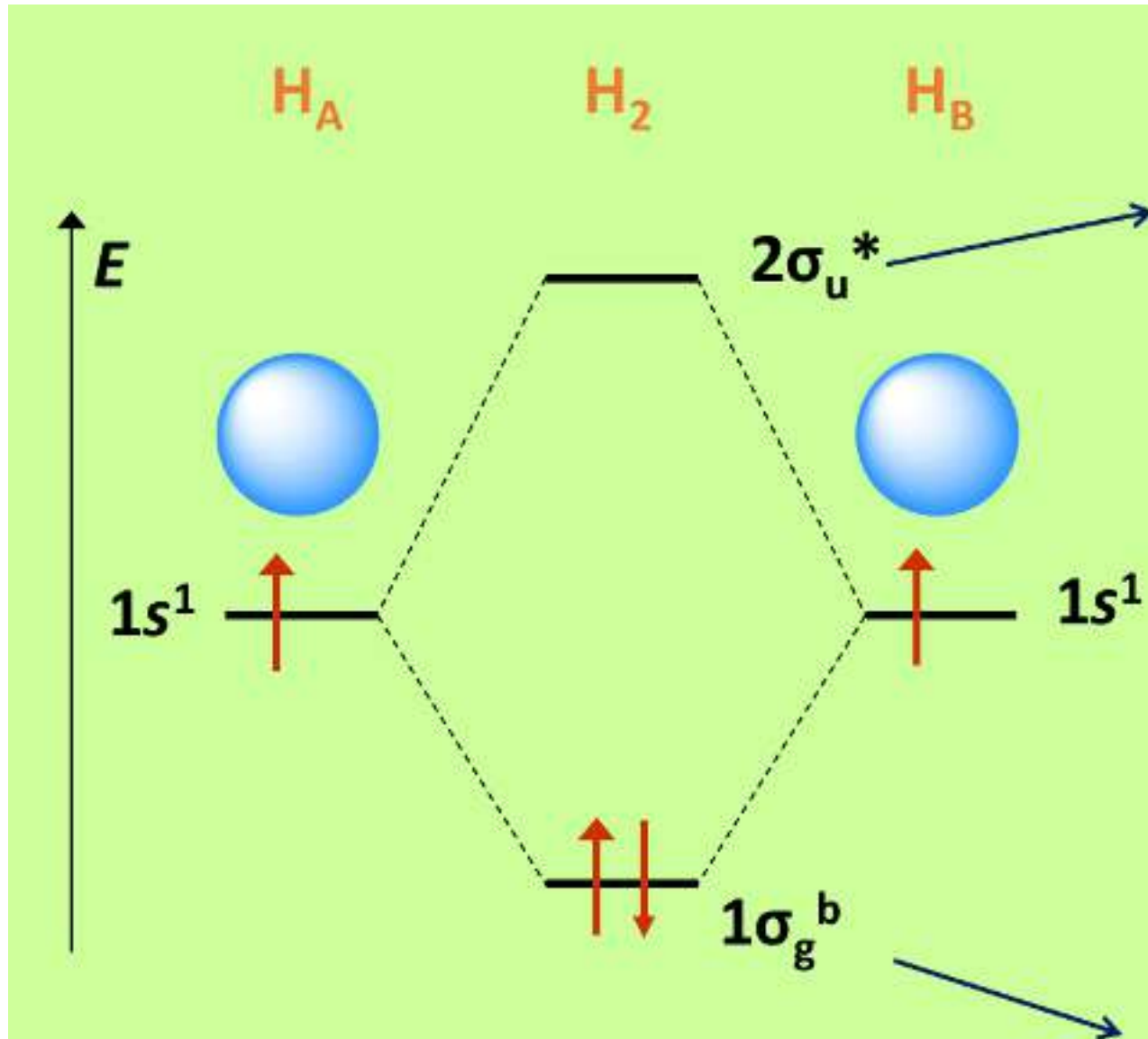
přiblížení valenční vazby (Heitler, London 1927)



molekula = soubor atomů udržovaný pohromadě lokalizovanými kovalentními vazbami

Opakování matka moudrosti

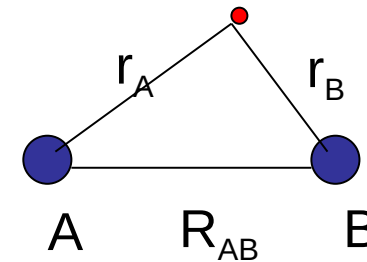
Molekuly – typy vazeb, elektronová struktura, LCAO



Opakování matka moudrosti

Molekuly – typy vazeb, elektronová struktura, LCAO

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} + \frac{e'^2}{R_{AB}} \quad H\Psi = E\Psi$$



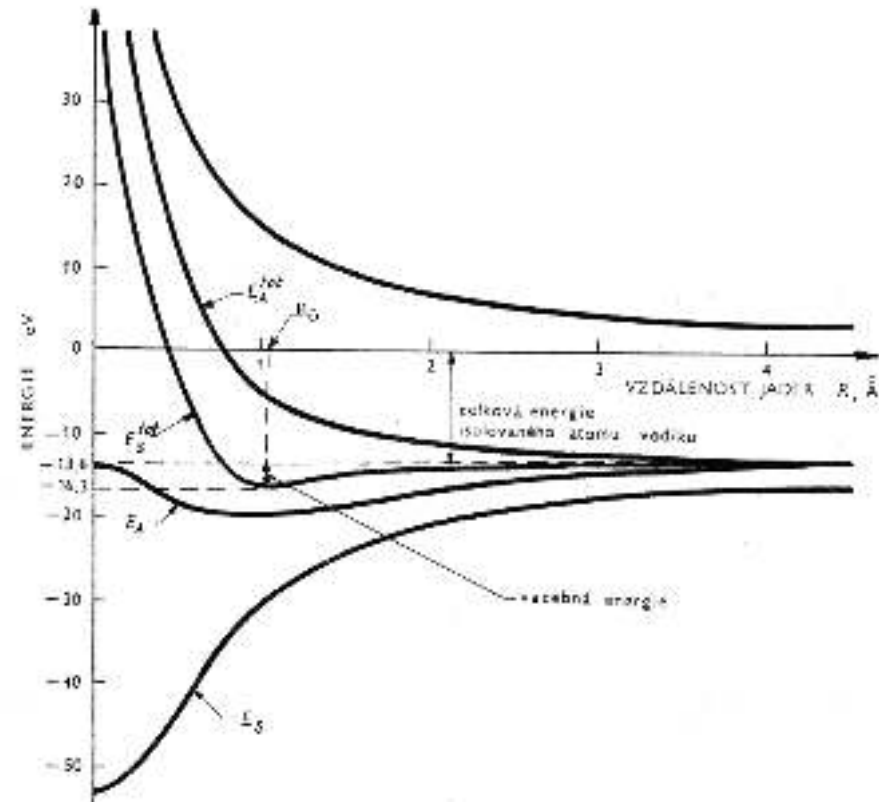
exaktní řešení – eliptické souřadnice

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R_{AB}} \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R_{AB}} \quad \varphi \quad (\text{rotace kolem AB})$$

LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals (aproximace)

výchozí stav – 2 atomy H daleko od sebe
a ty pak přibližují

$$R \rightarrow \infty \quad \Psi_{A1s} \quad \Psi_{B1s}$$



Opakování matka moudrosti

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \quad |A\rangle = \Psi_{A1s} = \left(\pi a_0^3\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{r_A}{a_0}}$$
$$|B\rangle = \Psi_{B1s}$$

$$|\Psi\rangle = C_A|A\rangle + C_B|B\rangle \quad \leftarrow \text{LCAO}$$

$$E = \frac{\langle\Psi|H_{el}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 S_{AA} + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2 S_{BB}}$$

pro 1s vlnové funkce platí: $\Psi_{A1s} = \Psi_{A1s}^*$ $\Psi_{B1s} = \Psi_{B1s}^*$

$$S_{XY} = \langle X|Y\rangle \quad S_{AA} = \int |\Psi_A|^2 d^3r = 1 \quad S = S_{AB} = S_{BA} = \int \Psi_A \Psi_B d^3r$$

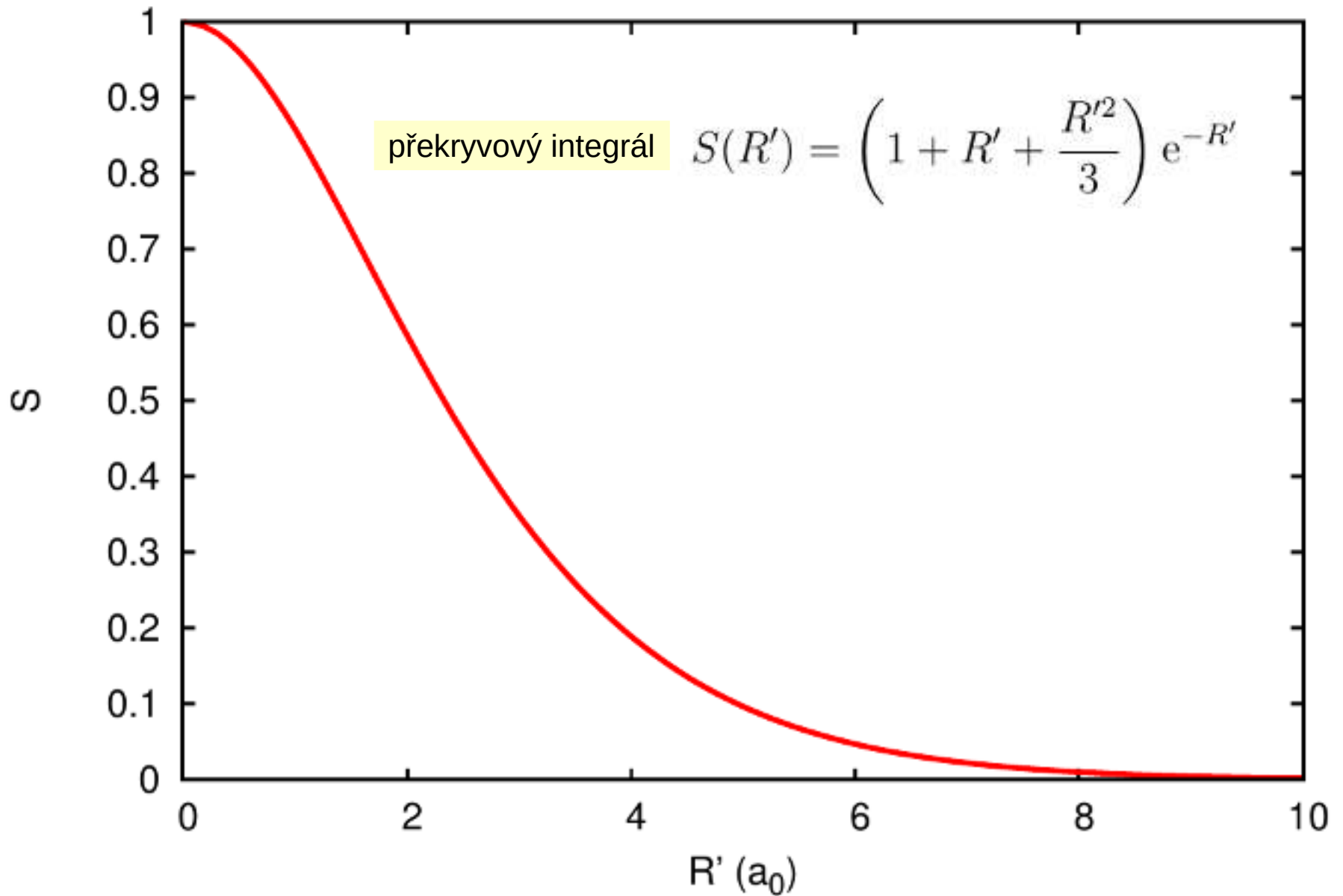
překryvový integrál

$$S_{BB} = \int |\Psi_B|^2 d^3r = 1$$

$$H_{XY} = \langle X|H_{el}|Y\rangle \quad S(R') = \left(1 + R' + \frac{R'^2}{3}\right) e^{-R'}$$

Opakování matka moudrosti

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+



Opakování matka moudrosti

$$H_{XY} = \langle X | H_{el} | Y \rangle$$

Elektronová struktura molekul – molekula H_2^+

$$H_{AA} = \int \Psi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \right) \Psi_A = E_{1s} - \int \Psi_A^* \frac{e'^2}{r_B} \Psi_A = H^C$$

$$H_{AB} = \int \Psi_A^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e'^2}{r_A} - \frac{e'^2}{r_B} \right) \Psi_B = H^x$$

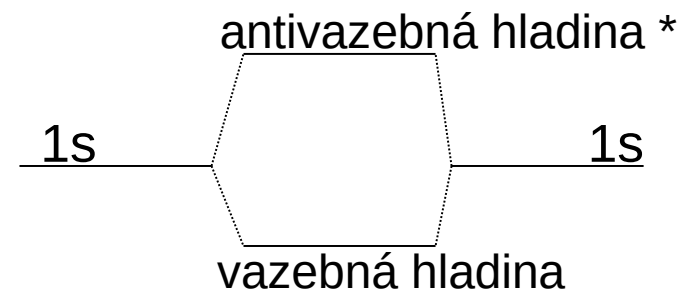
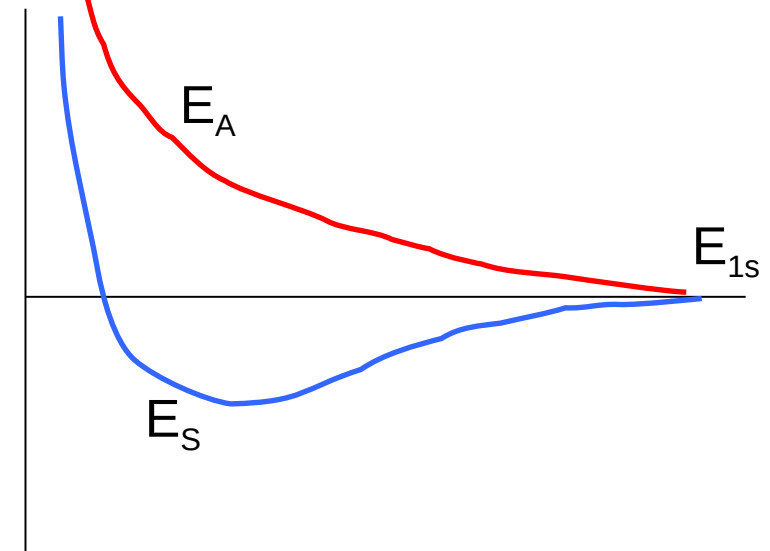
minimalizace energie vůči C_A, C_B

$$E = \frac{H^C \pm H^x}{1 \pm S} + \frac{e'^2}{R_{AB}}$$

$$C_{A\pm} = \pm C_{B\pm} = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}}$$

$$\Psi_+ = \Psi_S = \Psi_g = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

$$\Psi_- = \Psi_A = \Psi_u = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\Psi_A - \Psi_B)$$



Opakování matka moudrosti

Elektronová struktura molekul

- podmínky kombinace AO: 1. podobná energie atomových orbitalů
2. dostatečný překryv
3. vhodná symetrie atomových orbitalů

vznik vazebného a nevazebného MO

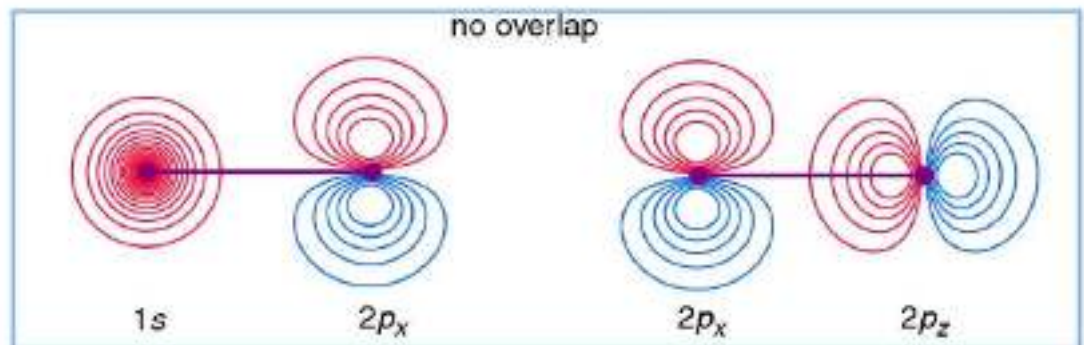
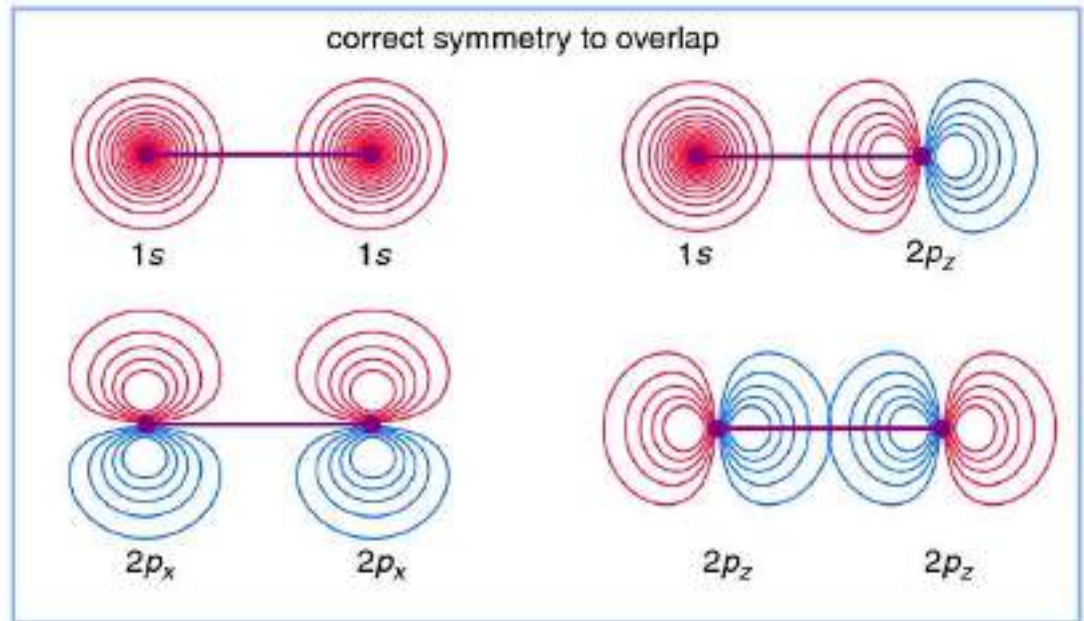
$$S > 0 \quad S < 0$$

neúčinný překryv AO

$$S \sim 0$$

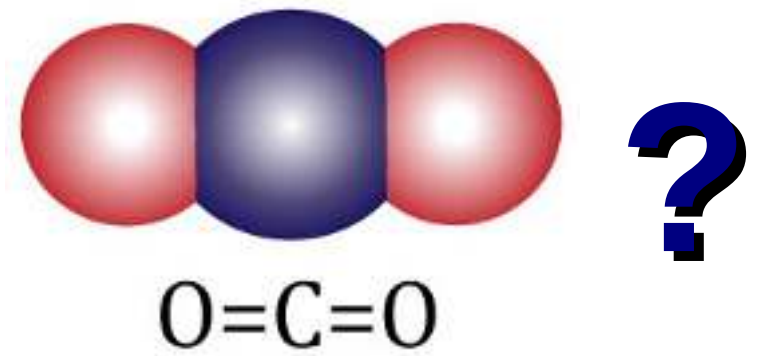
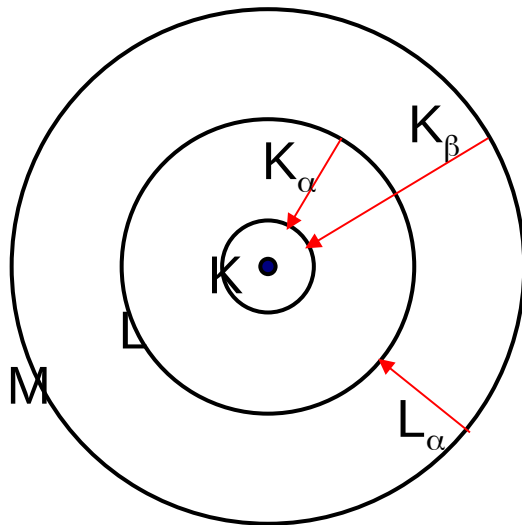
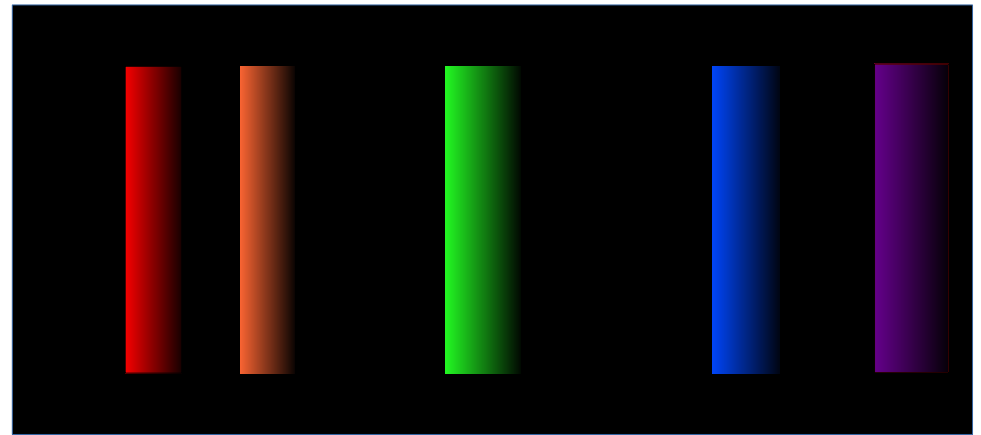
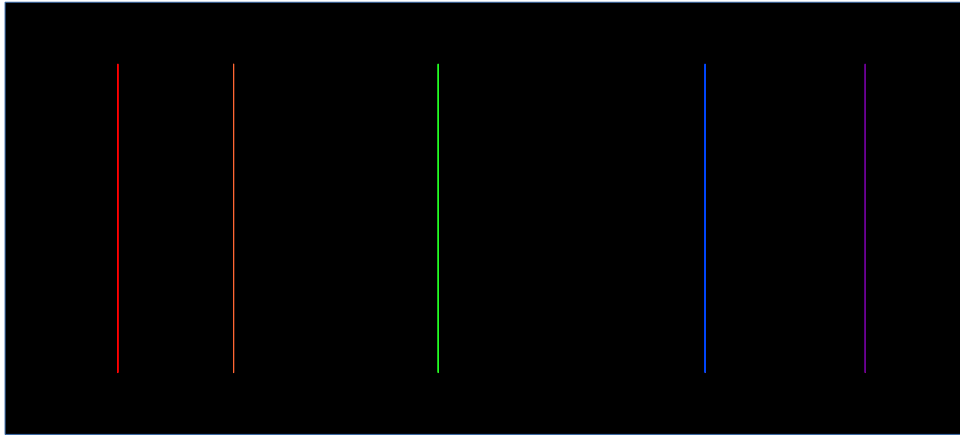


nevazebné
MO



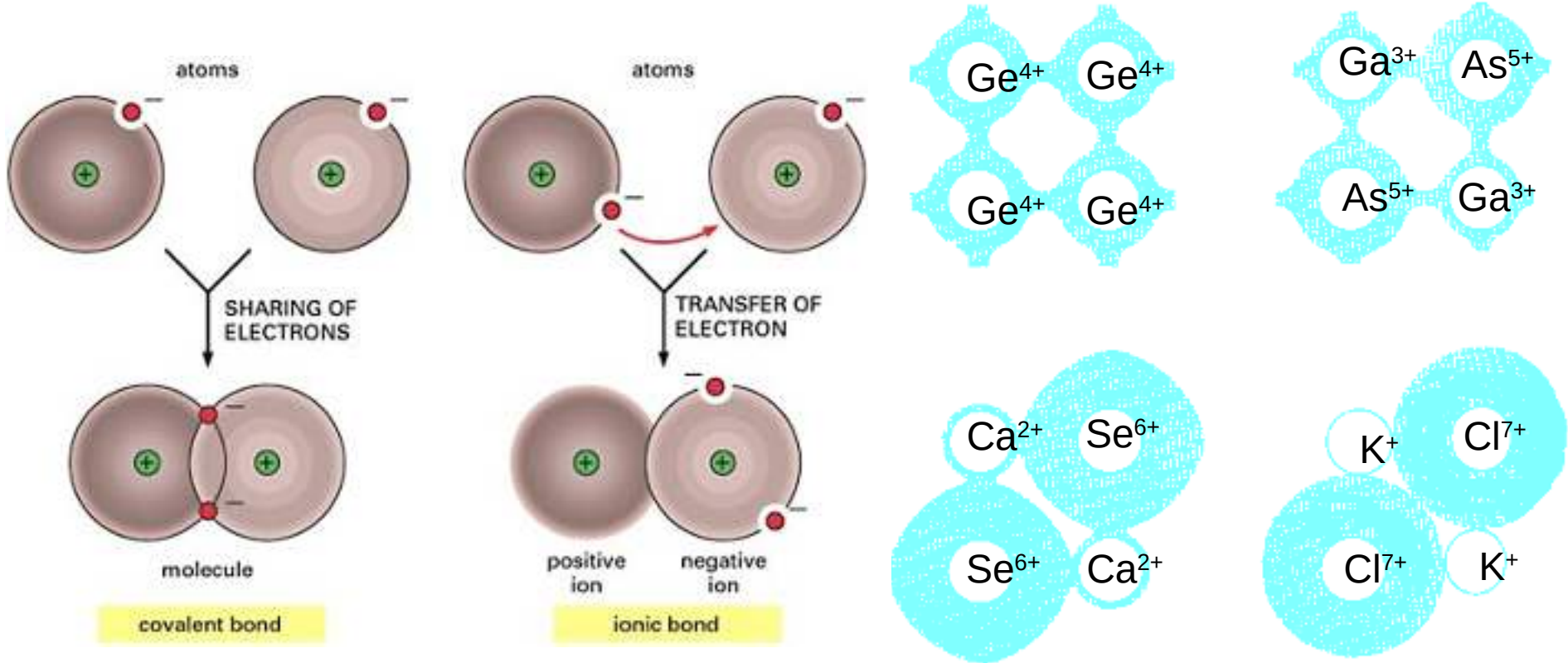
Opakování matka moudrosti

Elektronová struktura molekul

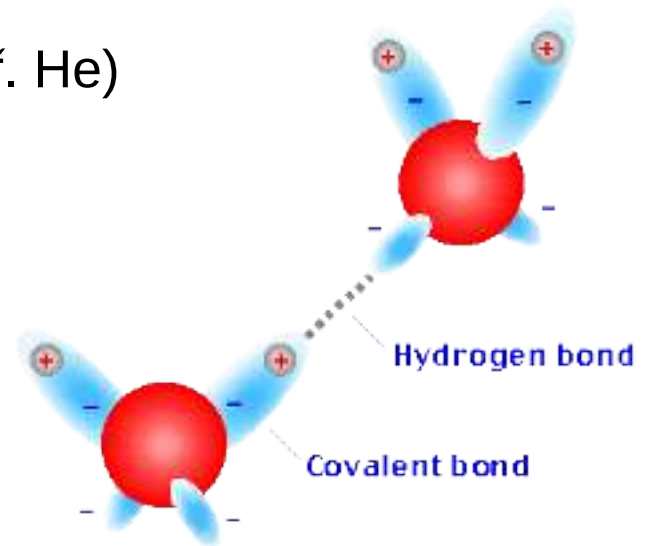


Opakování matka moudrosti

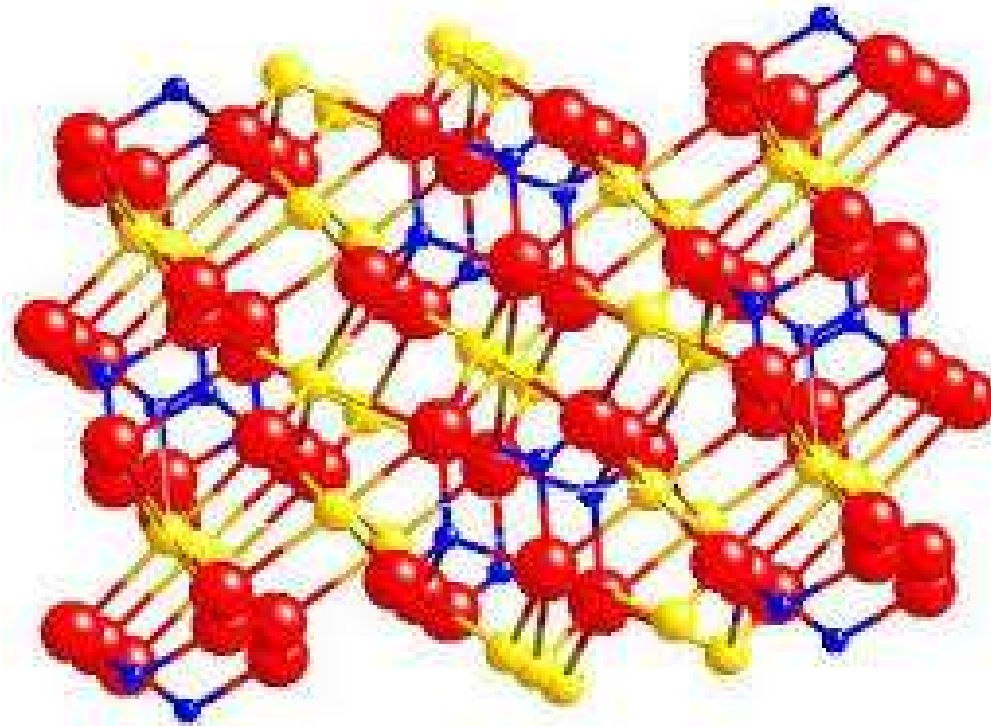
Pevné látky – vazba



- nevznikne vazba (energeticky nevýhodné) (např. He)
- vodíková vazba
- Van der Waalsova vazba (indukované dipóly)
- iontová a kovalentní vazba
- kovová vazba ... vodivostní elektrony

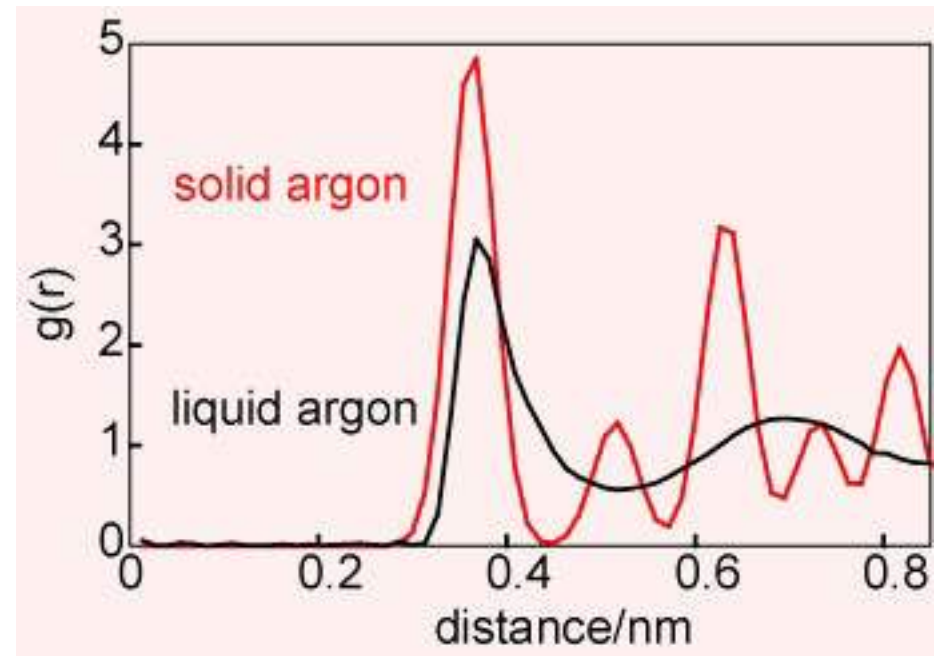
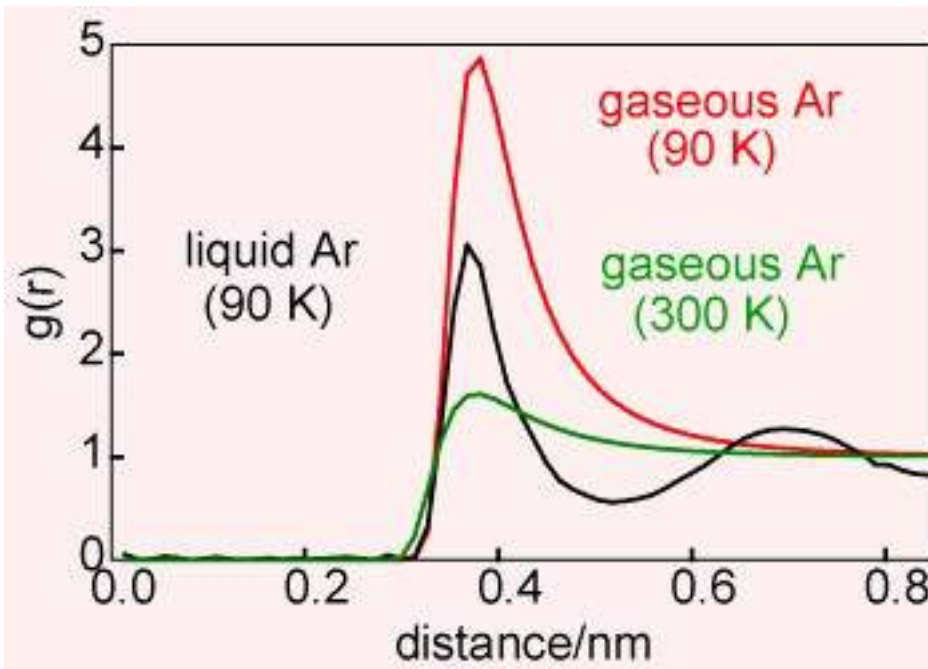
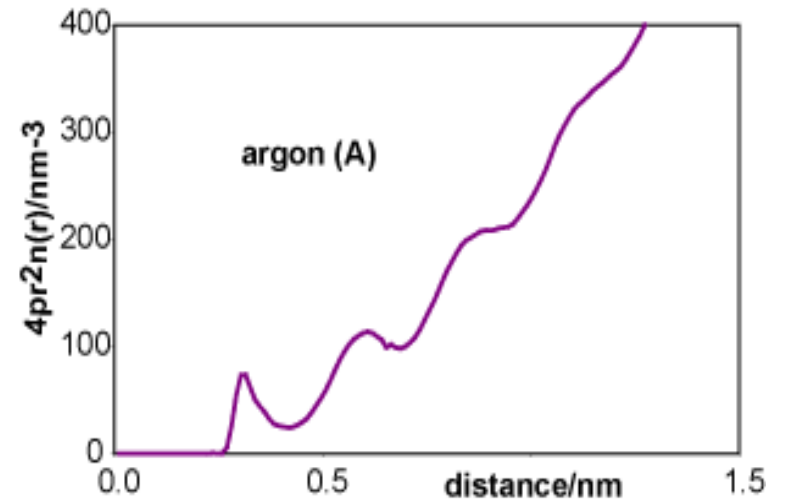
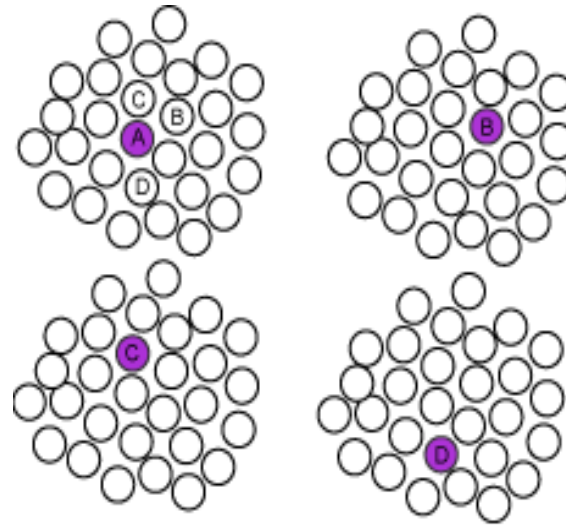


Opakování matka moudrosti



Opakování matka moudrosti

korelační a radiální distribuční funkce

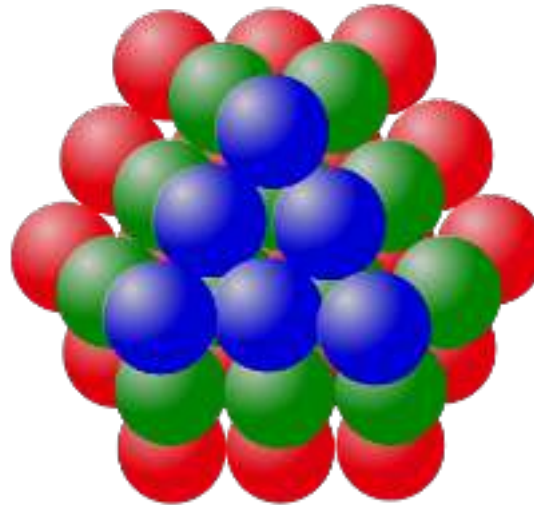
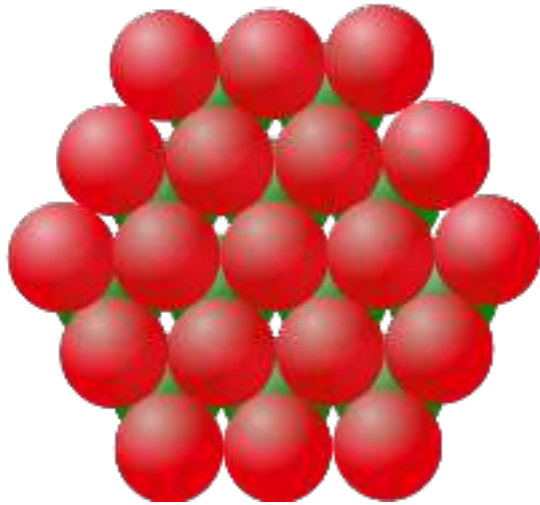
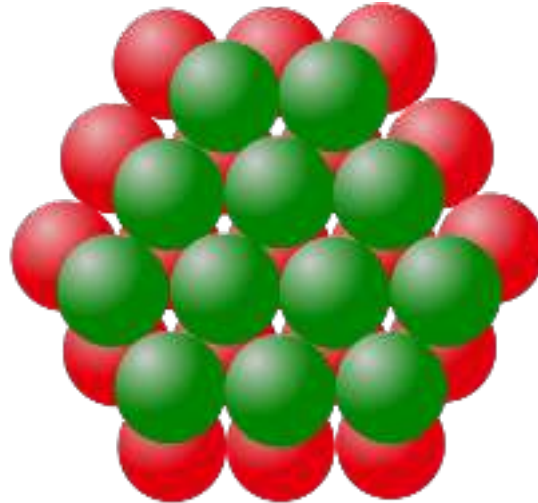
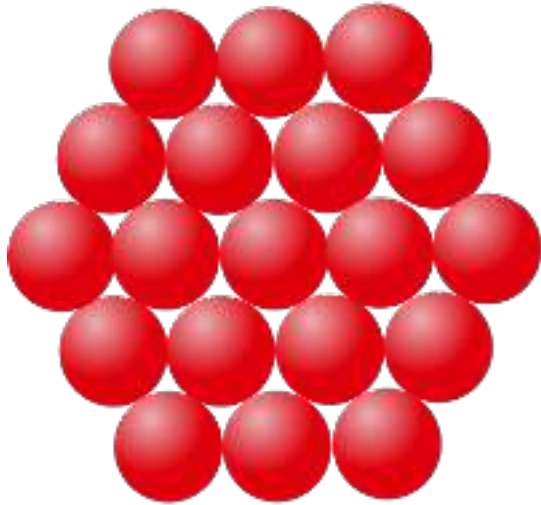


$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho} \frac{1}{4\pi r^2 dr}$$

radiální distribuční funkce

Opakování matka moudrosti

Trocha historie



Johann Kepler
(1571-1630)

Strena seu de nive sexangula
(Novoroční dárek čili
o hexagonálním sněhu, 1611)

nejtěsnější uspořádání koulí, koordinační číslo, neměnnost úhlů rovin a hran sněhových vloček, stavba vloček z kulových částic vody

Opakování matka moudrosti

Trocha historie



Niels Stensen
(1638-1686)

zákon o stálosti úhlů

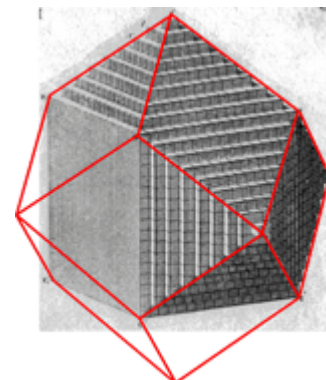


René J. Haüy
(1743-1822)

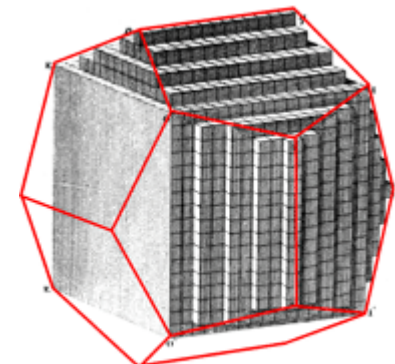
různé formy určité krystalické látky v sobě obsahují stejný primitivní tvar, jádro, předurčené přírodou



elementární (základní) buňka



Rhomb-dodecahedron



Pentagon-dodecahedron

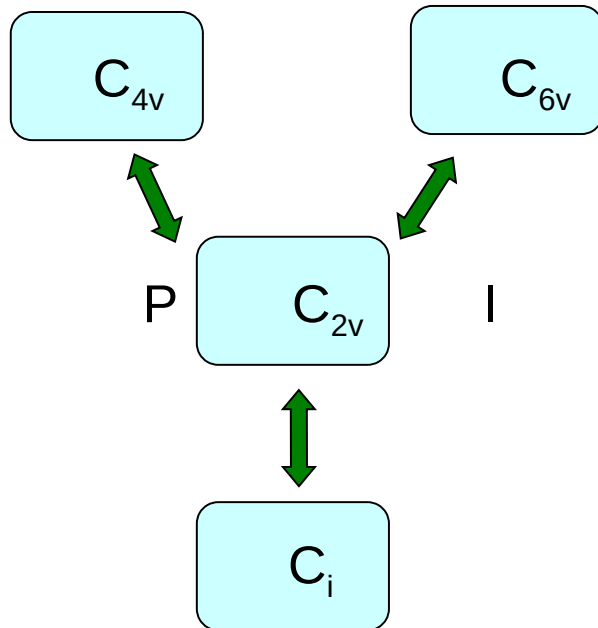
"Jak krystal vzniká nevíme. Jeho růst je však zcela pochopitelný. Neprobíhá zevnitř jako u rostlin, ale tím způsobem, že se na jeho vnější stěny ukládají jemné částice přinášené z vnějšku kapalinou."

Translační symetrie

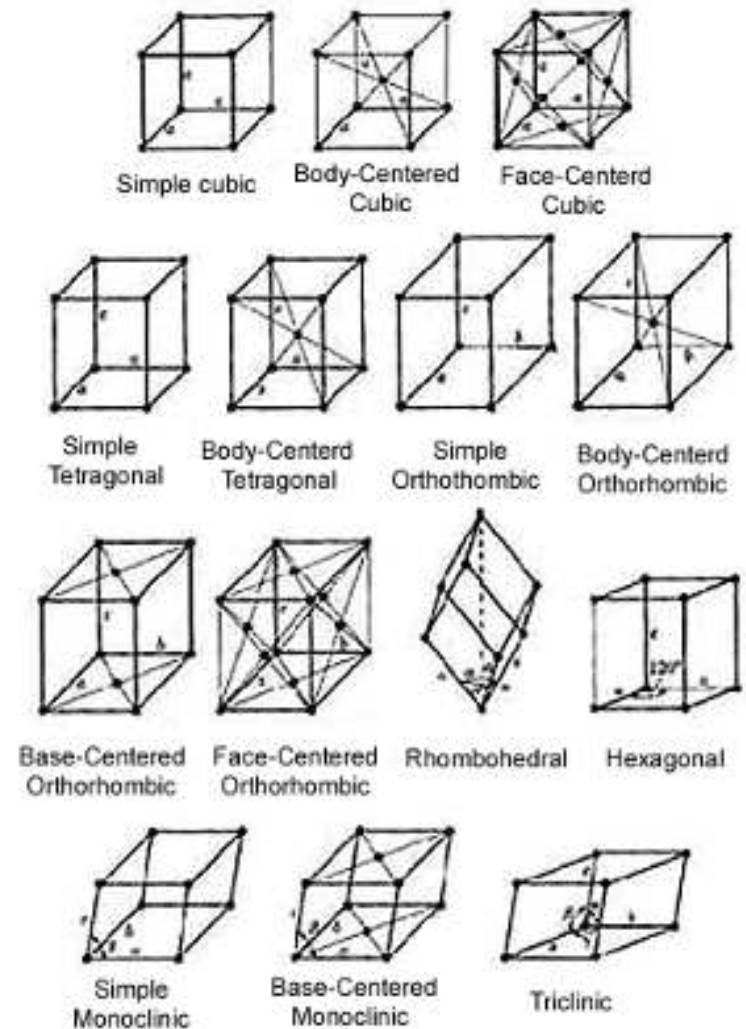
Opakování matka moudrosti

grupy – rovinné a prostorové

Soustavy ve 2D

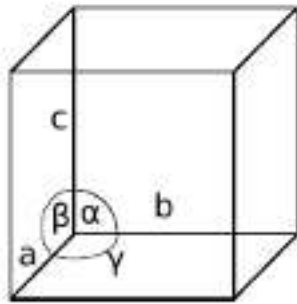


Bravaisovy mřížky ve 3D

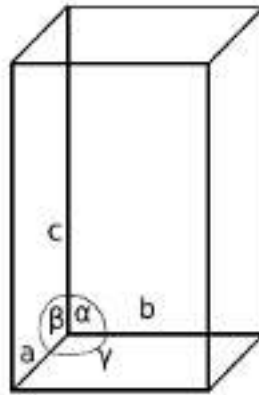


translace

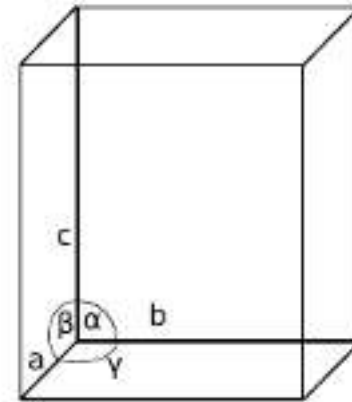
Opakování matka moudrosti



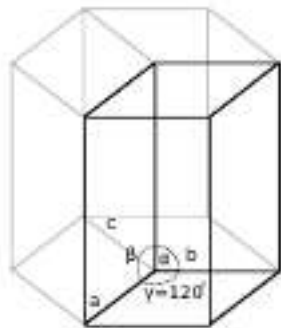
kubická



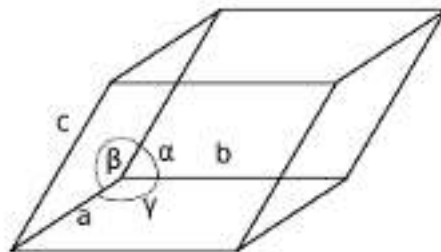
tetragonální



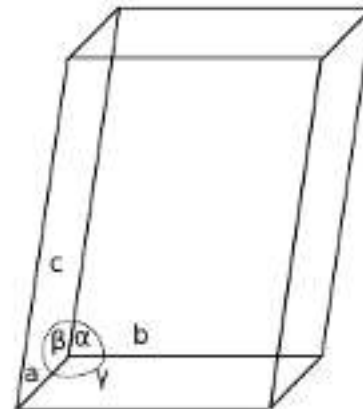
ortorombická



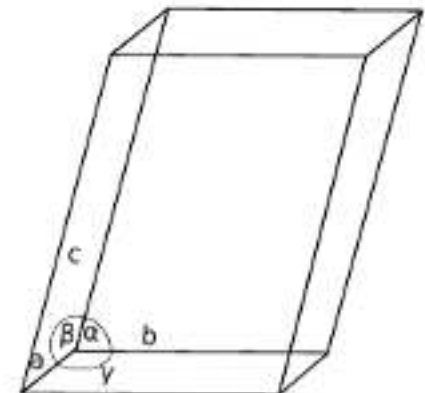
hexagonální



trigonální



monoklinická



triklinická

Opakování matka moudrosti



J.F.C. Hessel
(1796-1872)

vnější symetrie jakéhokoliv krystalu musí odpovídat jedné z **32** oddělení (**tříd**) **symetrie** (bodové grupy krystalu)

7 krystalografický soustav

b.g.k.: 5 (kub)+7(tetra)+3(ort)+7(hex)+
+5(trig)+3(mono)+2(trikl)=32



Auguste Bravais
(1811-1863)

14 typů prostorových mříží



J.Š.Fjodorov
(1853-1919)



A. Schoenflies
(1853-1928)

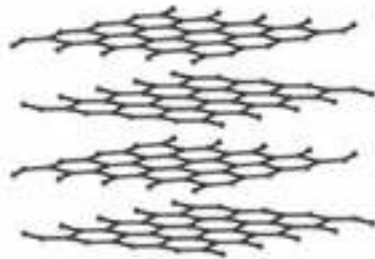
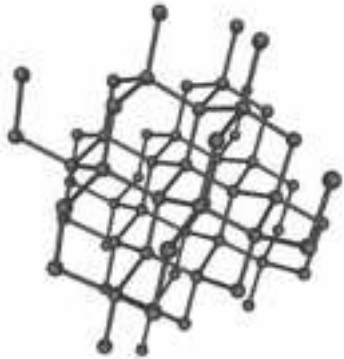
230 způsobů “uložení” atomů v prostorové mřížce (prostorových grup)

Opakování matka moudrosti

Symetrie a vlastnosti



$$\begin{pmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}$$



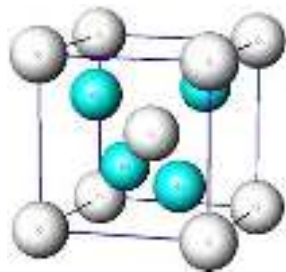
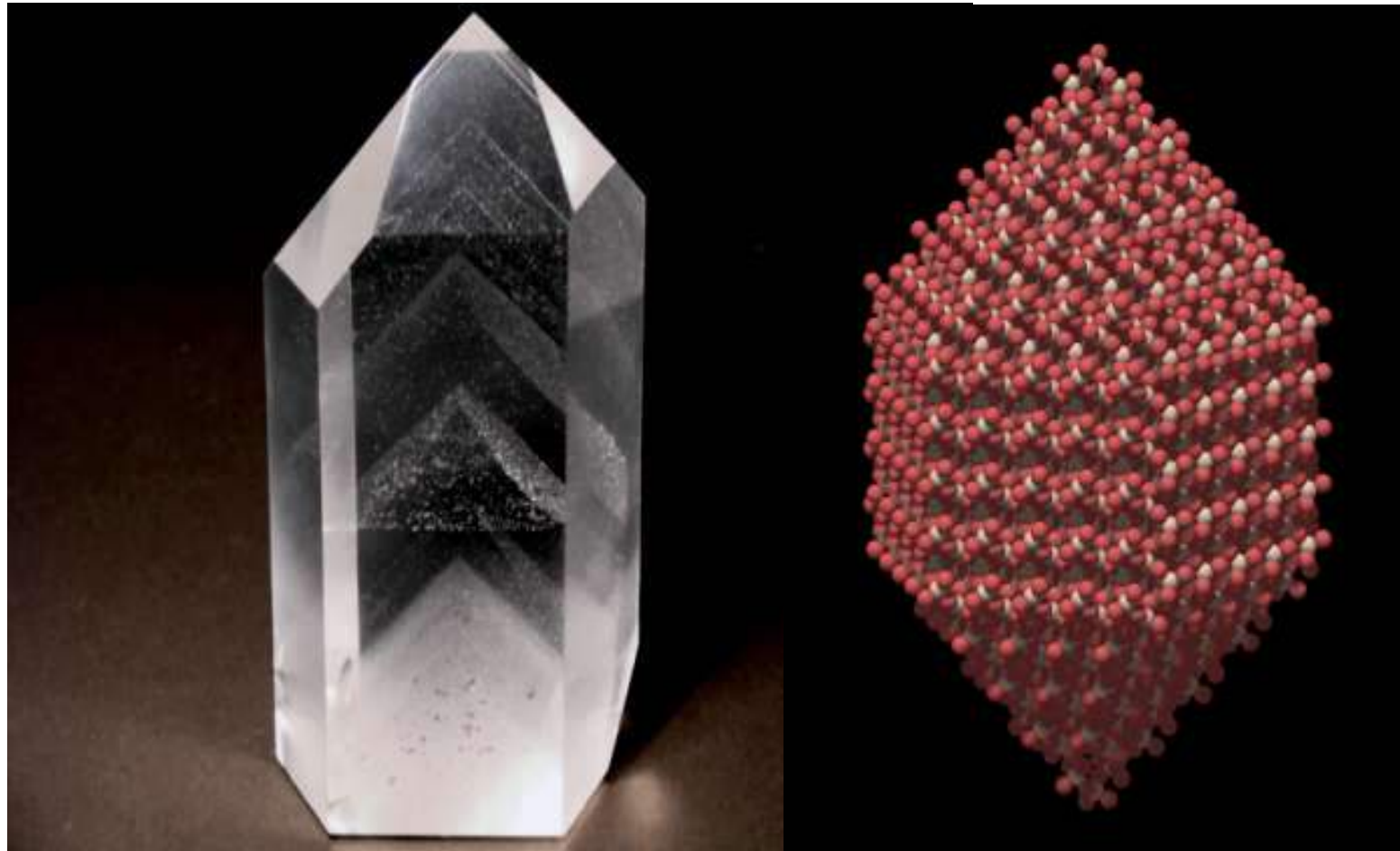
$$\begin{aligned} j_1 &= \sigma_{11} E_1 & \vec{E} &= (E_1, 0, 0) \\ j_2 &= \sigma_{12} E_2 & \vec{j} &\parallel \vec{E} \\ j_3 &= \sigma_{13} E_3 \end{aligned}$$

Newmannův princip: Fyzikální vlastnost má symetrii stejnou nebo vyšší, než je bodová symetrie krystalu.

Voigtův princip: Tenzor žádné fyzikální veličiny se nesmí změnit při jakékoliv operaci bodové grupy symetrie krystalu.

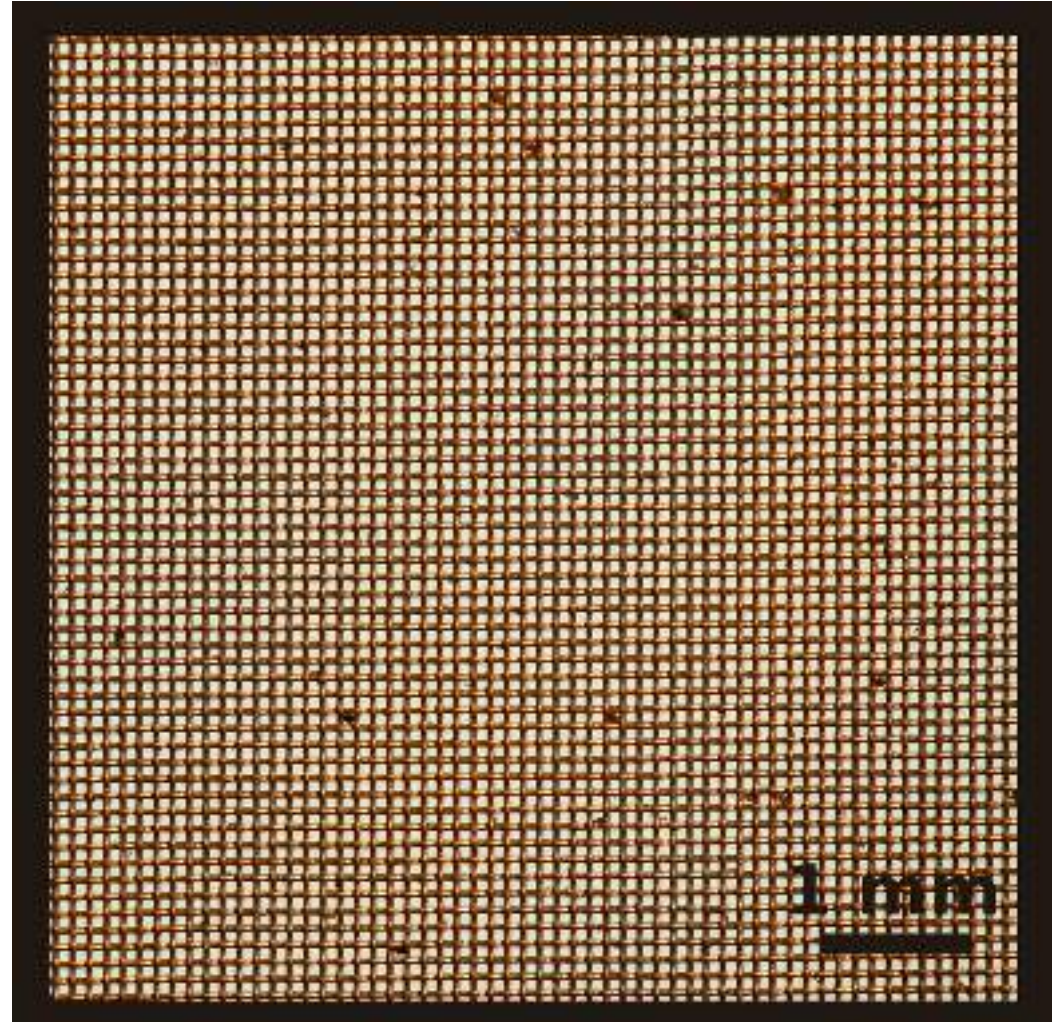
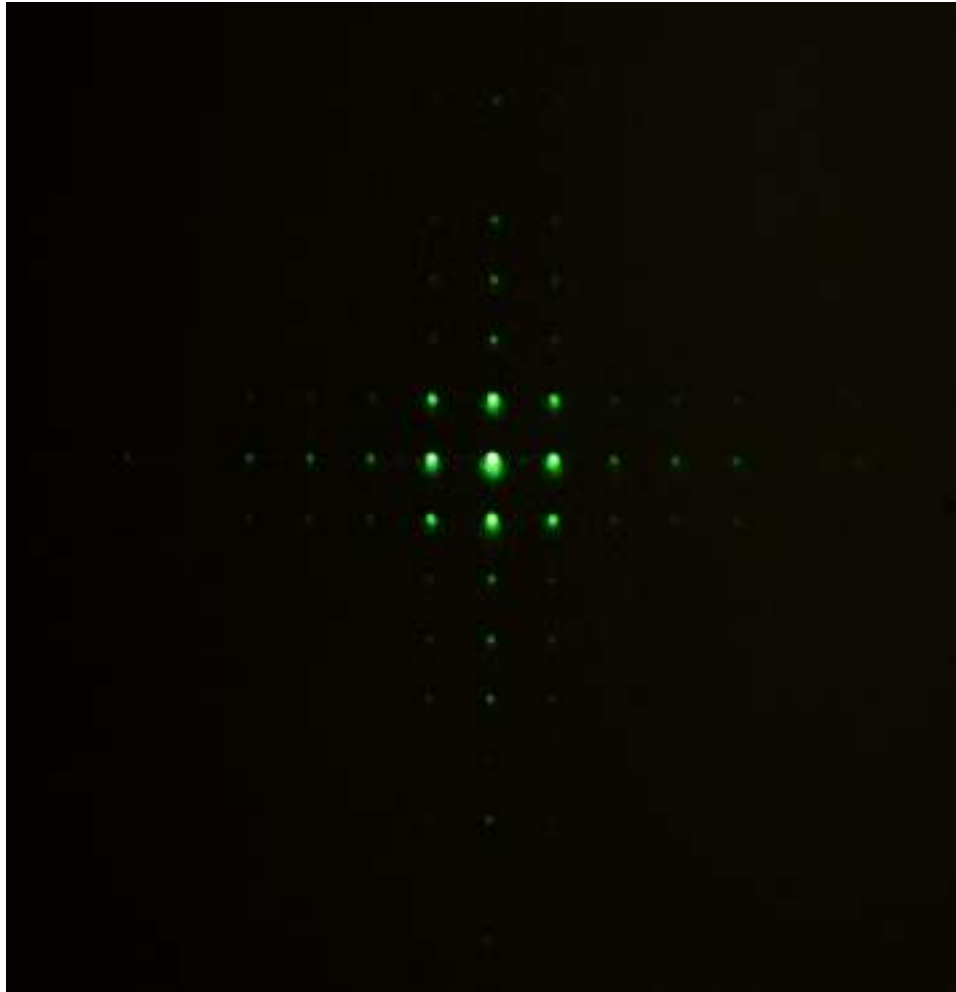
Courieův princip (superpoziční): Krystal změní svoji bodovou symetrii pod vlivem vnějšího působení tak, že zachová pouze ty prvky symetrie, které jsou společné s prvky symetrie působení.

Opakování matka moudrosti



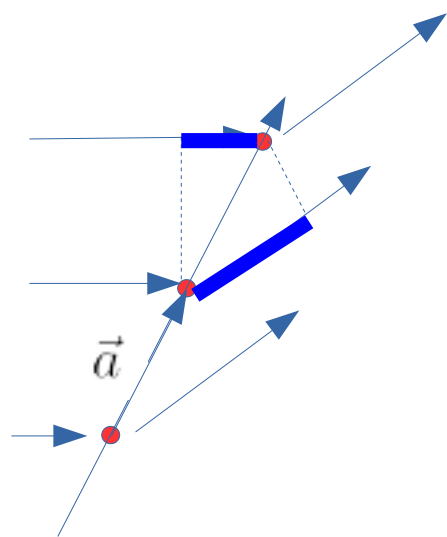
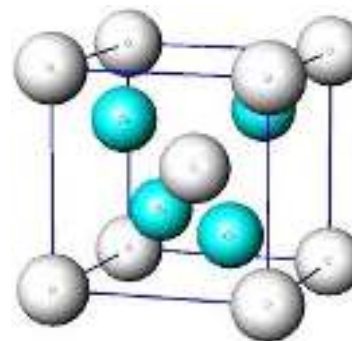
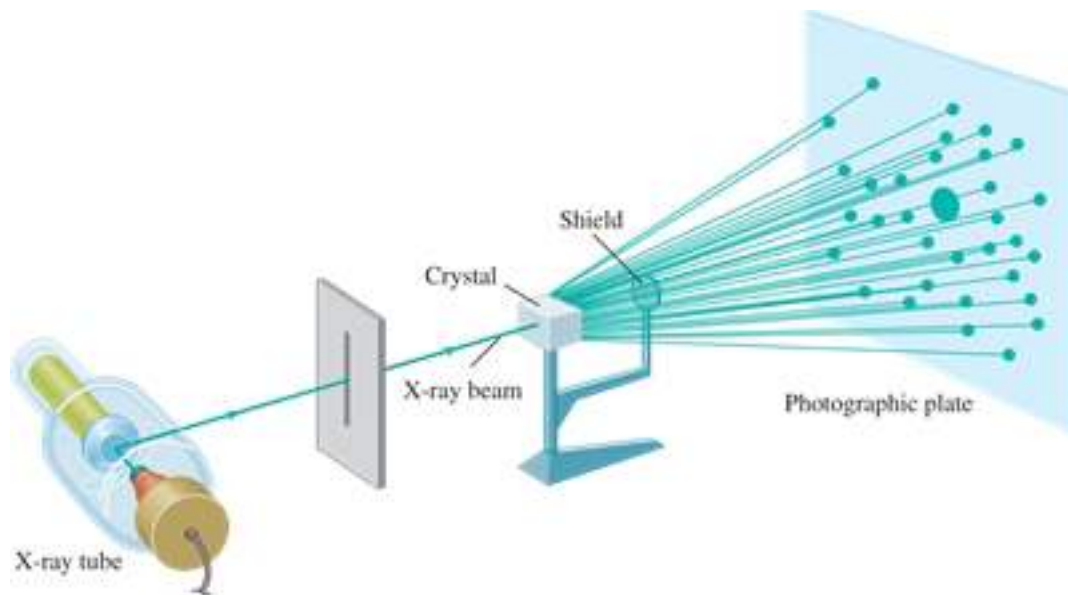
translační symetrie

Opakování matka moudrosti



!!! nevidíme mřížku přímo, vidíme difrakční obraz !!!

Opakování matka moudrosti

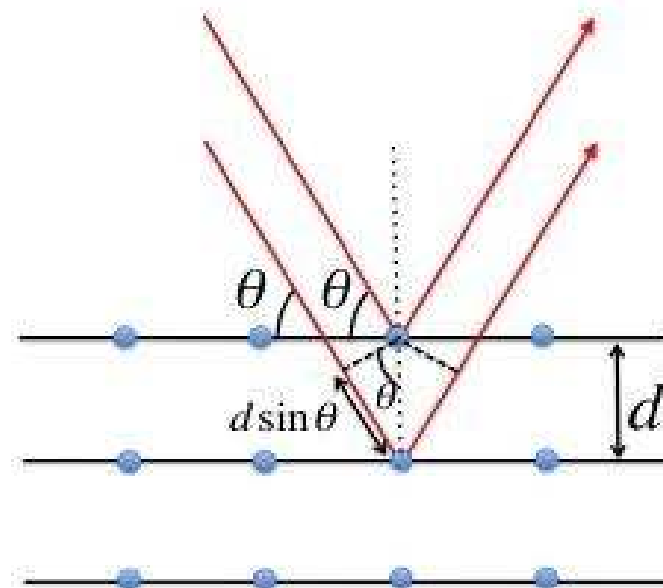


$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{B}_{hkl}|}$$



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Laueho difrakční podmínky

Opakování matka moudrosti

$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s} - \vec{s}_0)$$

jaká q vyhovují???

řešení hledám ve tvaru

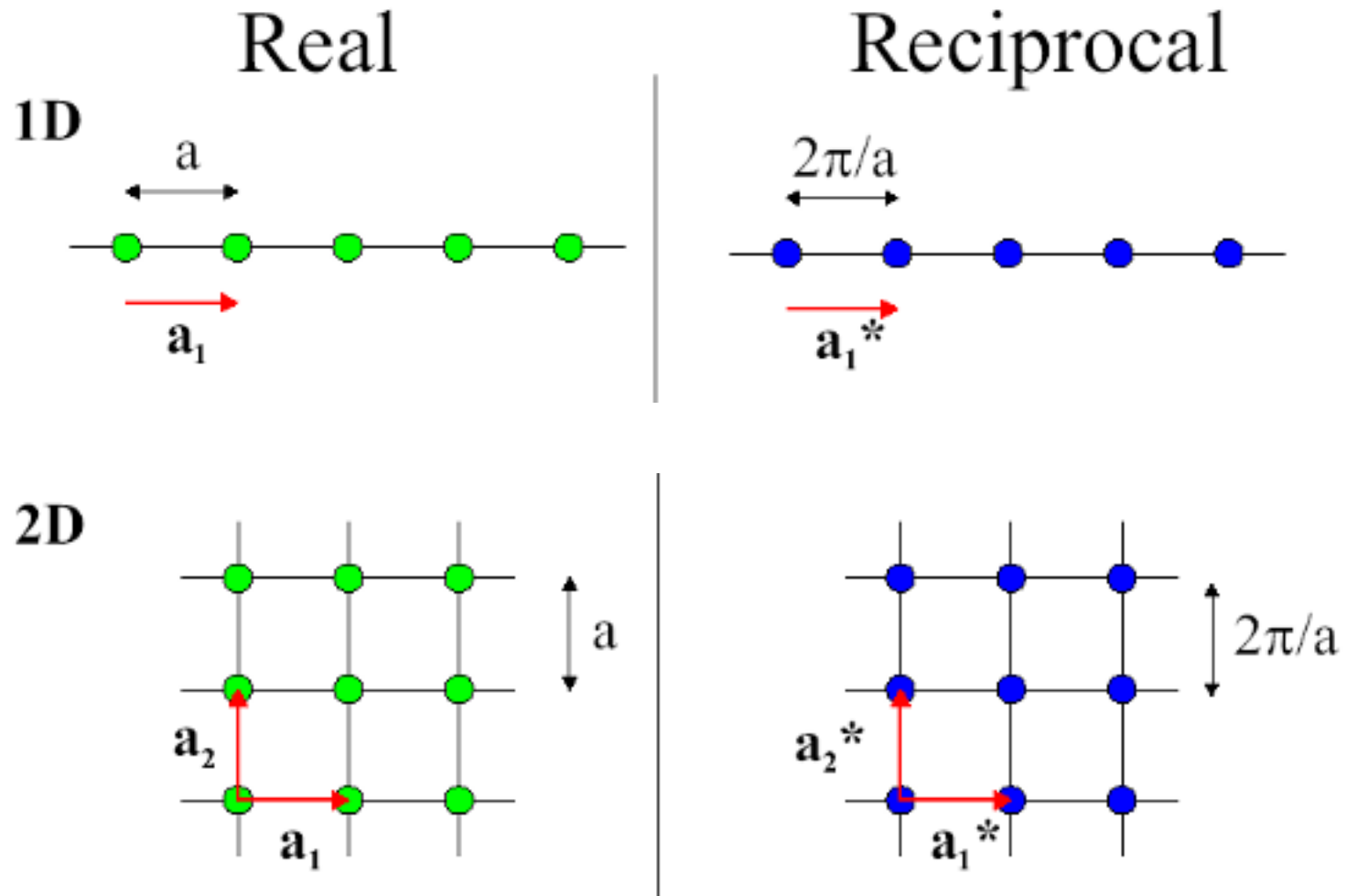
$$\vec{q} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad \longrightarrow \quad \vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

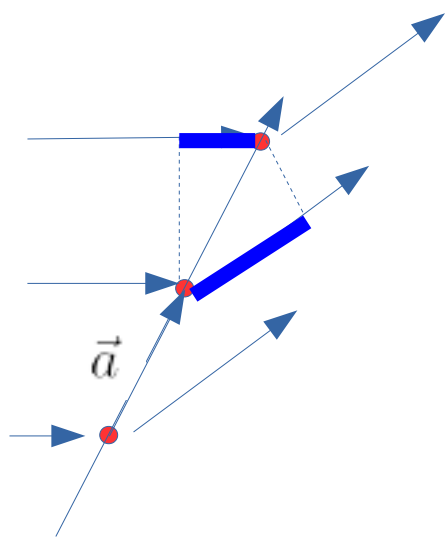
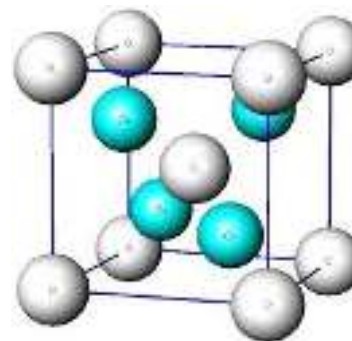
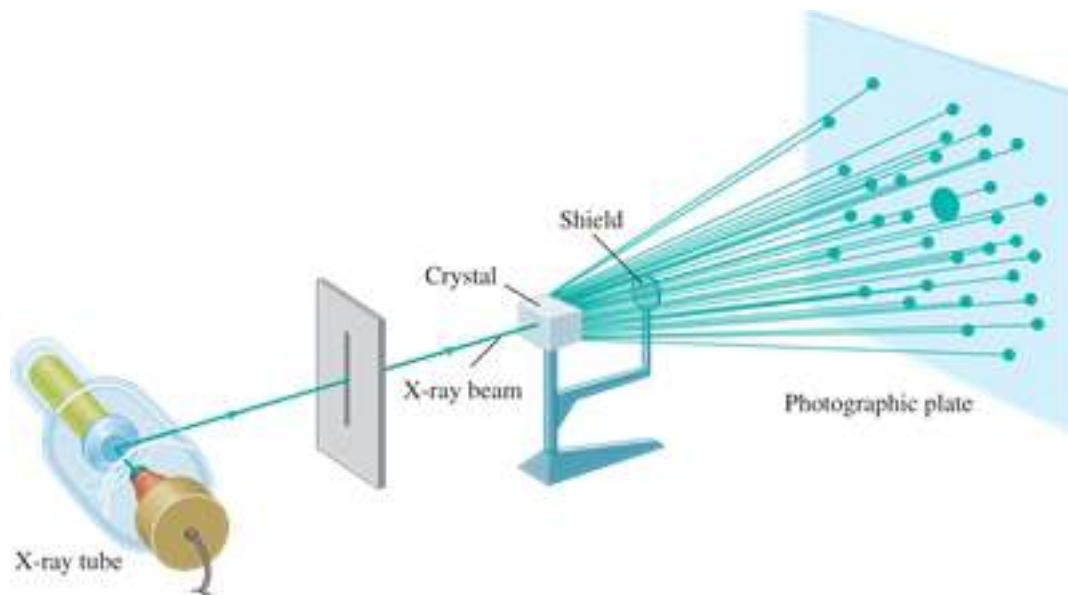
vektory reciproké mřížky (také periodická)

2 prostory, navzájem komplementární – přímý a reciproký

Opakování matka moudrosti



Opakování matka moudrosti

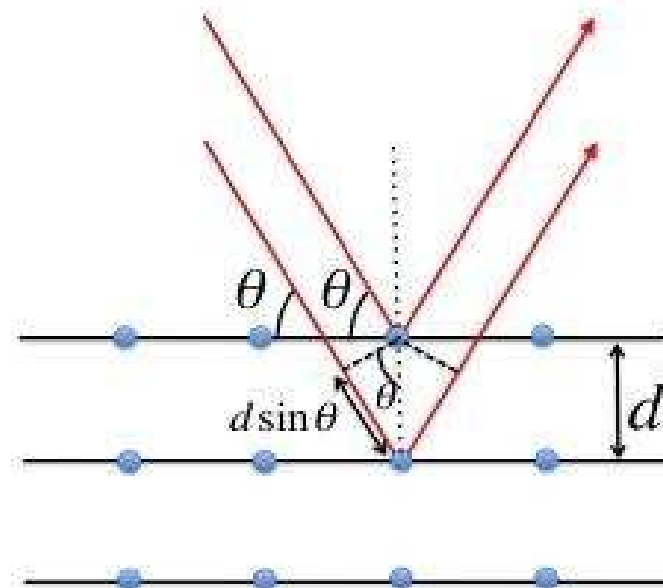


$$\vec{a}_1(\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda$$

$$\vec{a}_2(\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda$$

$$\vec{a}_3(\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda$$

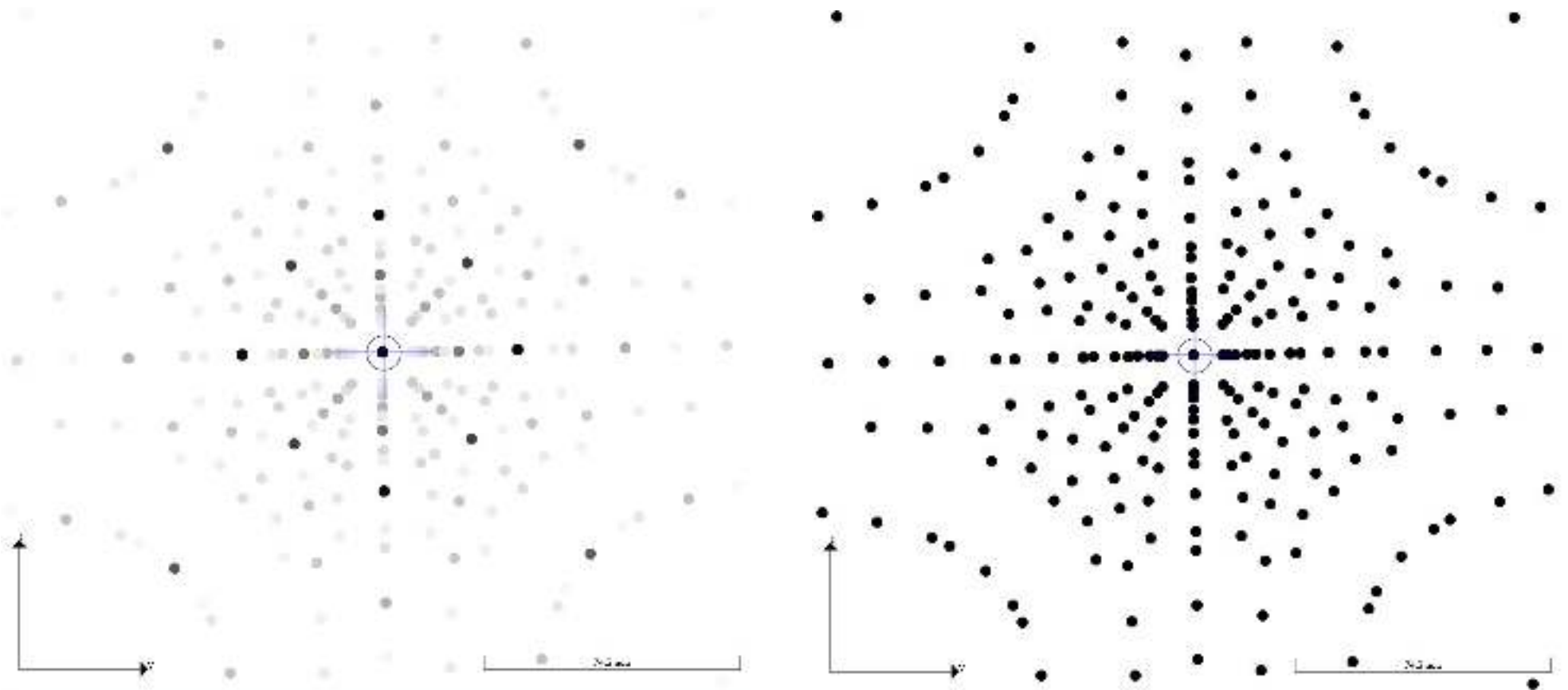
$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{B}_{hkl}|}$$



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Laueho difrakční podmínky

Opakování matka moudrosti

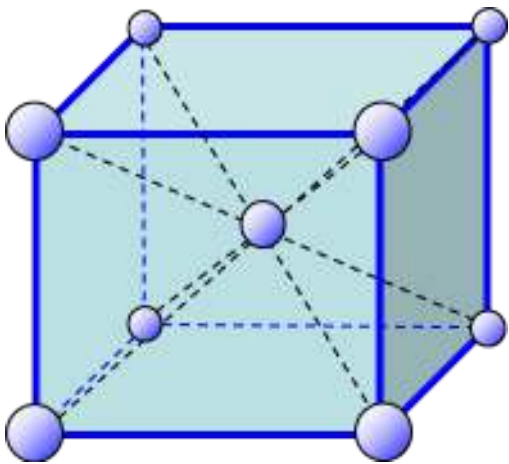


intenzity !!!

Opakování matka moudrosti

strukturní faktor

strukturní faktor pro bcc mřížku



$$(0, 0, 0)$$
$$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$F(\vec{q}) = F(\vec{B}_{hkl}) = \sum_n f_n e^{-i\vec{B}_{hkl} \cdot \vec{r}_n}$$

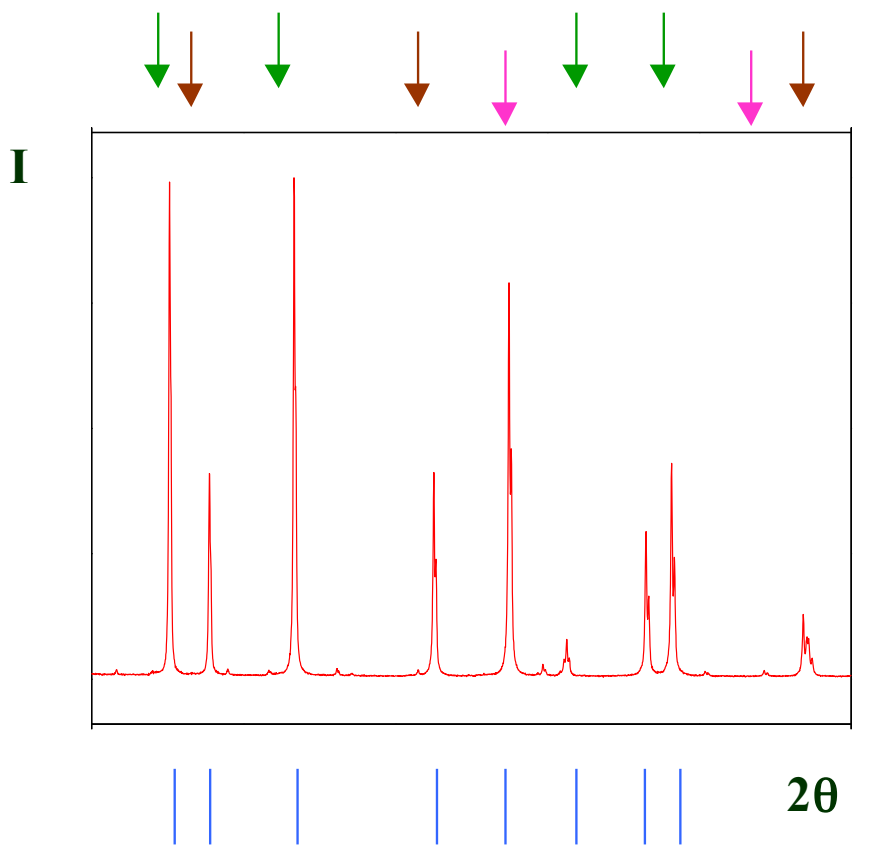
$$\vec{B}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right) \quad \vec{r}_1 = (0, 0, 0)$$
$$\vec{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right) \quad \vec{r}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$$
$$\vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{a}\right)$$

$$F(\vec{B}_{hkl}) = f (1 + e^{-i\pi(h+k+l)})$$

$$\begin{aligned} &\rightarrow F(\vec{B}_{hkl}) = 0 \quad \text{pro } h + k + l = 2n + 1 \\ &\rightarrow F(\vec{B}_{hkl}) = 2f \quad \text{pro } h + k + l = 2n \end{aligned}$$

Opakování matka moudrosti



úplná informace o struktuře látky

Co lze zjistit z difrakčního záznamu

Polohy

geometrie krystalové mříže

poruchy krystalové mříže,
makroskopická napětí

kvalitativní fázová analýza

Intenzity

struktura krystalové mříže

ozářený objem vhodně
orientovaných krystalitů

přednostní orientace krystalitů

kvantitativní fázová analýza

Tvar maxim

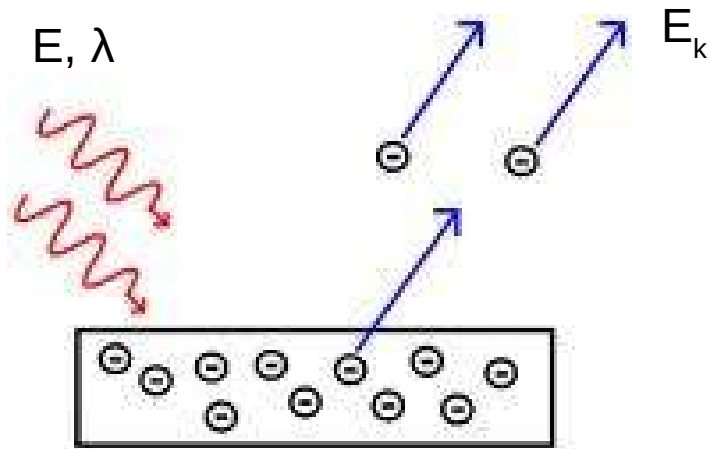
velikost difraktujících částic

poruchy krystalové mříže,
makroskopická napětí

Opakování matka moudrosti

vlnově částicový dualismus, fotoefekt

Fotoelektrický jev



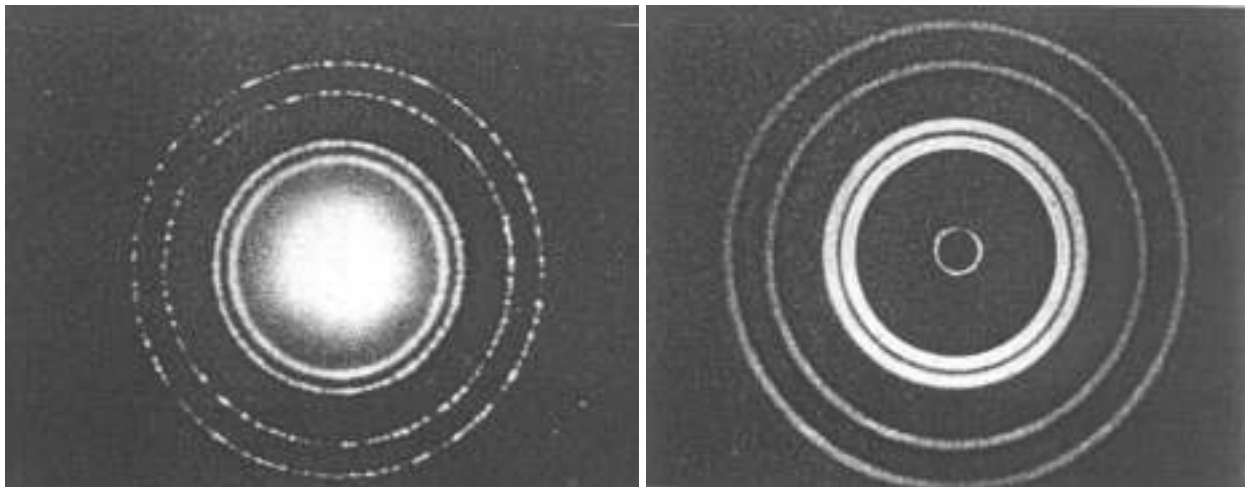
Planckova kvantová hypotéza

$$E = h\nu = W + E_k$$

dopadající foton

výstupní práce

maximální E_k fotoelektronu



Al rtg

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}$$

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

Opakování matka moudrosti

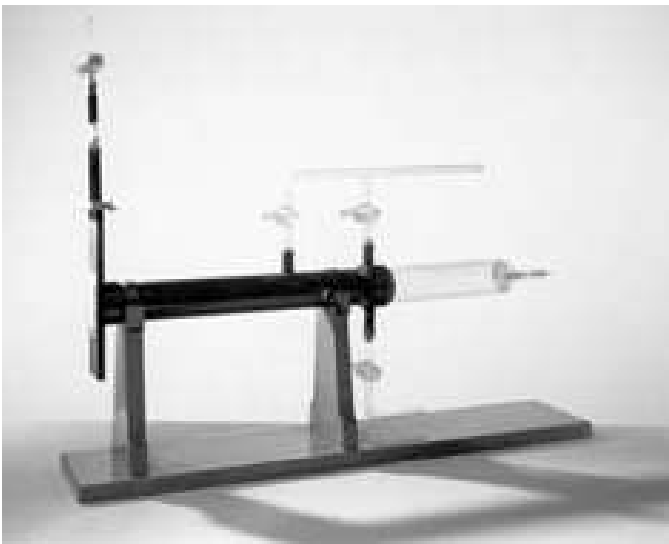
Elektron jako vlna

nerelativisticky ($E_k \ll m_0 c^2$)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 |e| E_k \text{ (eV)}}}$$

$$\lambda (nm) = \sqrt{\frac{1.5042}{E_k \text{ (eV)}}}$$

E(ev)	$\lambda(nm)$	difrakční režim
1.5	1.0	-
150	0.1	LEED
15000	0.01	HEED



George Paget
Thomson
(1892-1975)



Clinton Joseph Davisson
(1881-1958)

(~1925: HEED na průchod)

$E \sim 40 \text{ keV} \rightarrow \lambda \ll d \rightarrow \theta \text{ malé}$

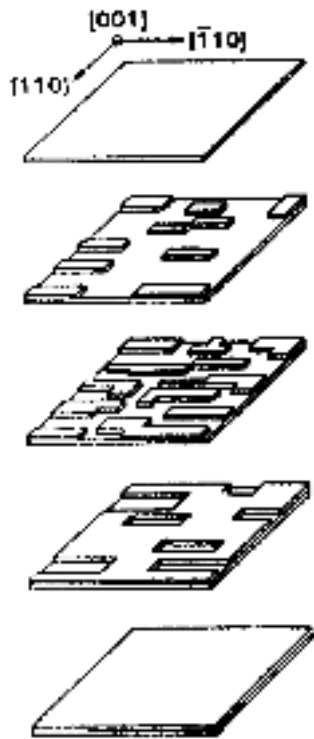
Nobelova cena 1937

Opakování matka moudrosti

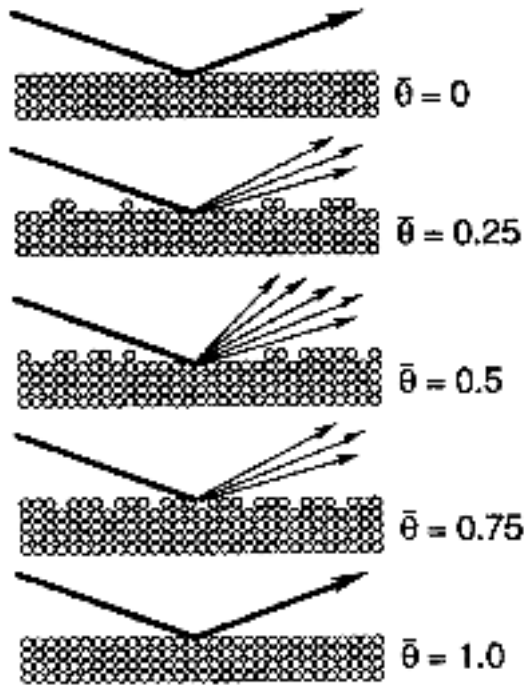
Elektron jako vlna

RHEED – Reflected HEED

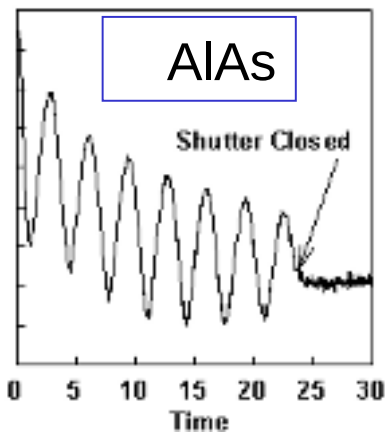
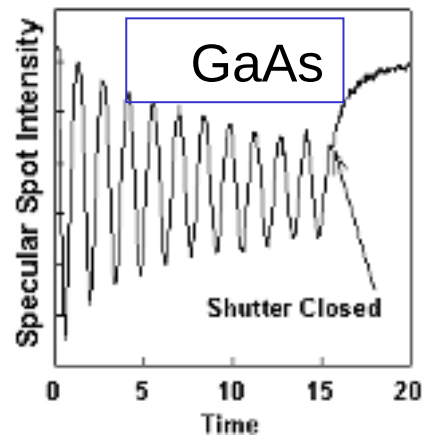
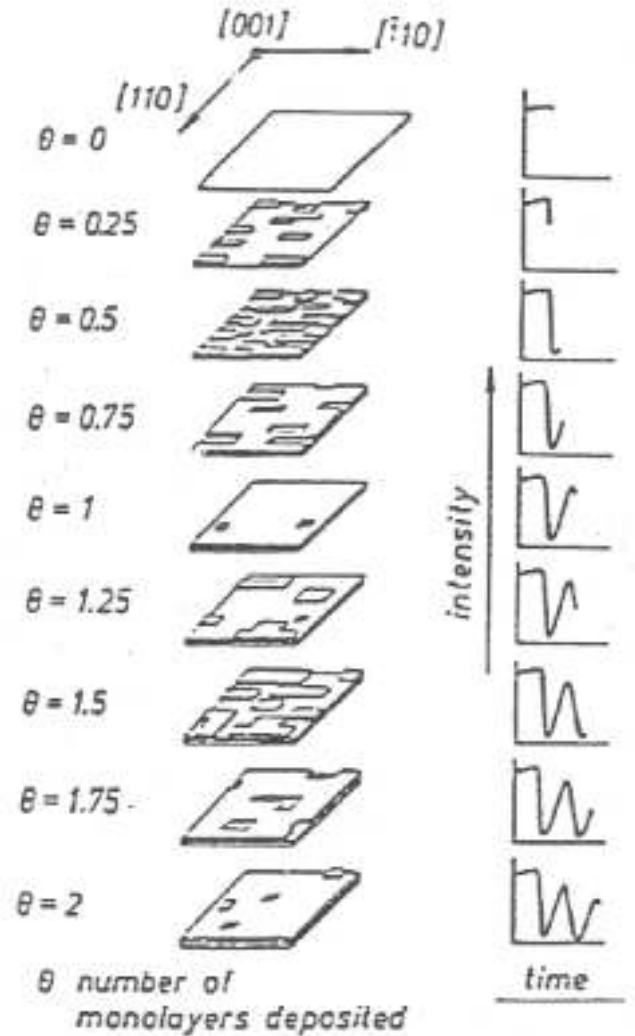
MONOLAYER GROWTH



ELECTRON BEAM



RHEED SIGNAL

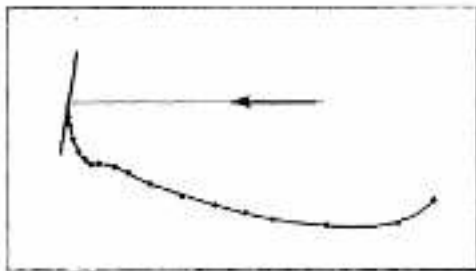
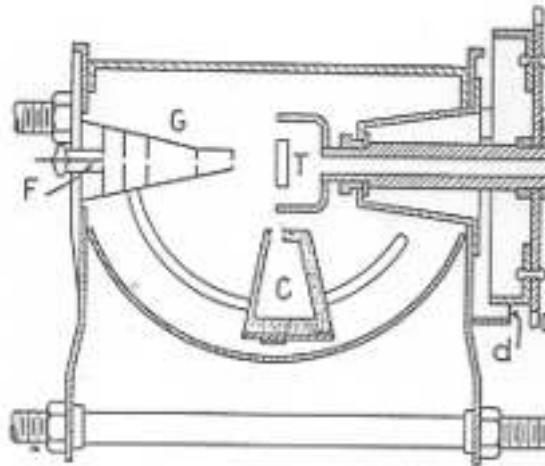


Opakování matka moudrosti

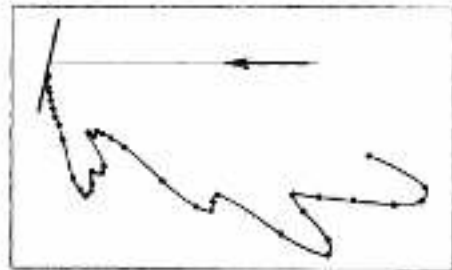
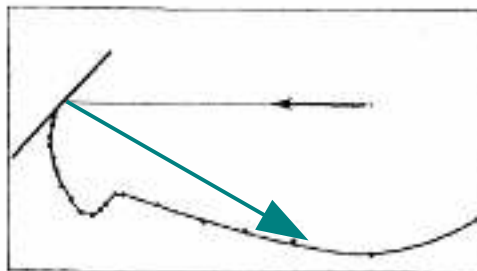
Elektron jako vlna

LEED – Low Energy Electron Diffraction

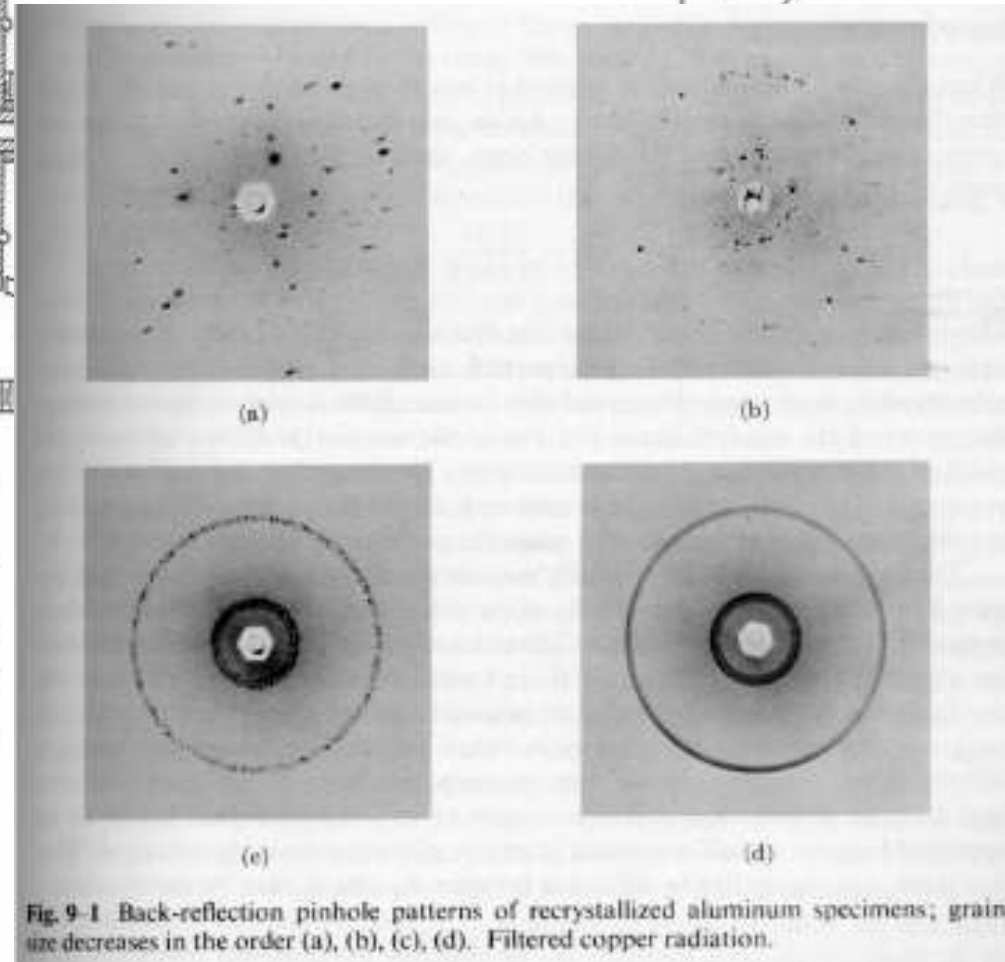
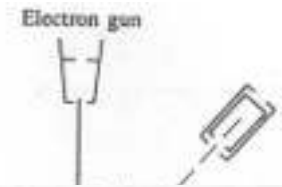
1925 ... Davisson, Germer (Bell lab.)



SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM A BLOCK OF NICKEL (MANY SMALL CRYSTALS)

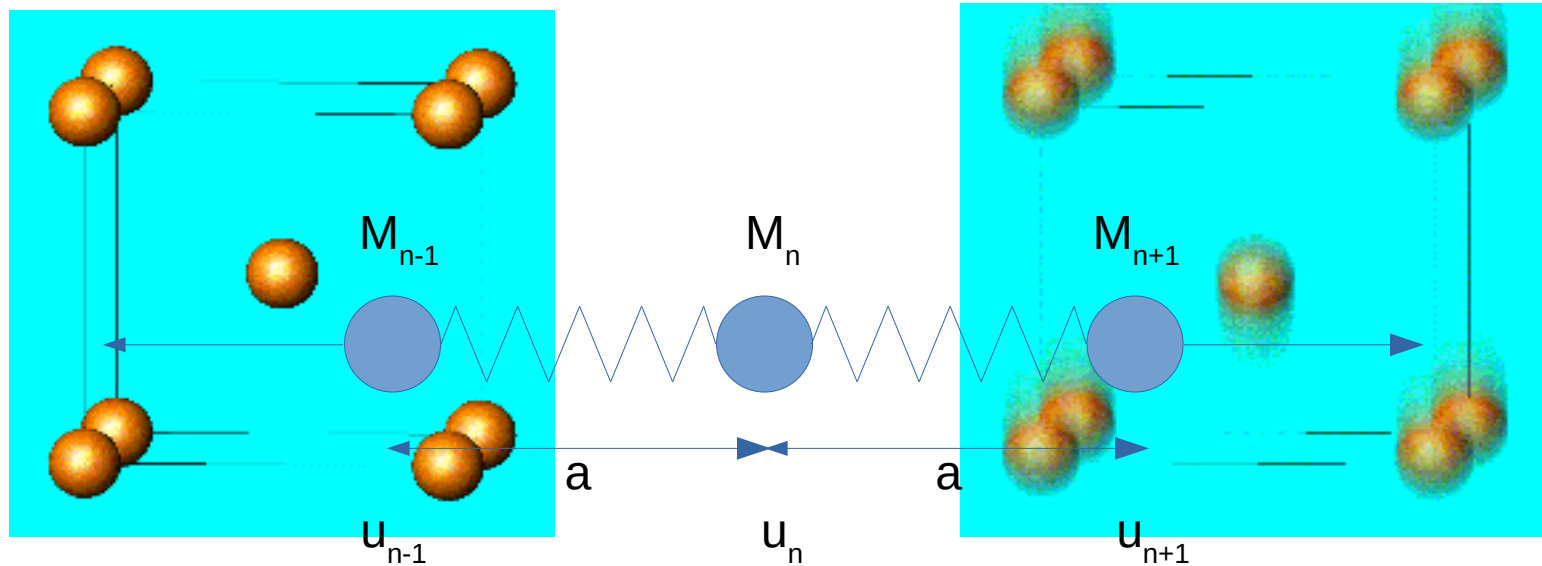


SCATTERING OF 75 VOLT ELECTRONS FROM SEVERAL LARGE NICKEL CRYSTALS



Opakování matka moudrosti

Pevné látky – kmity atomů, fonony, měrné teplo



jednoatomový řetízek: $M_n = M$

$$x_n^{(0)} = n \cdot a \quad x_n = x_n^{(0)} + u_n \quad F = -K(x_n - x_{n-1}) - K(x_n - x_{n+1})$$

pohybová rovnice: $M\ddot{x}_n = -K(u_n - u_{n-1}) - K(u_n - u_{n+1})$

$$M\ddot{x}_n = -K(2u_n - u_{n-1} - u_{n+1})$$

$$u_n = U_n e^{-i\omega t}$$

$$M\omega^2 U_n = K(2U_n - U_{n-1} - U_{n+1})$$

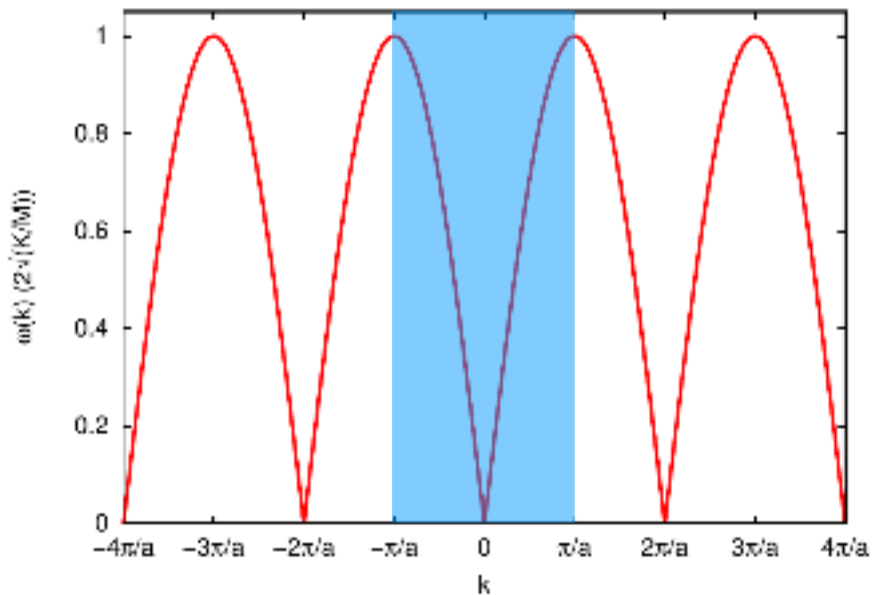
Opakování matka moudrosti

Pevné látky – kmity atomů, fonony, měrné teplo

disperzní zákon

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

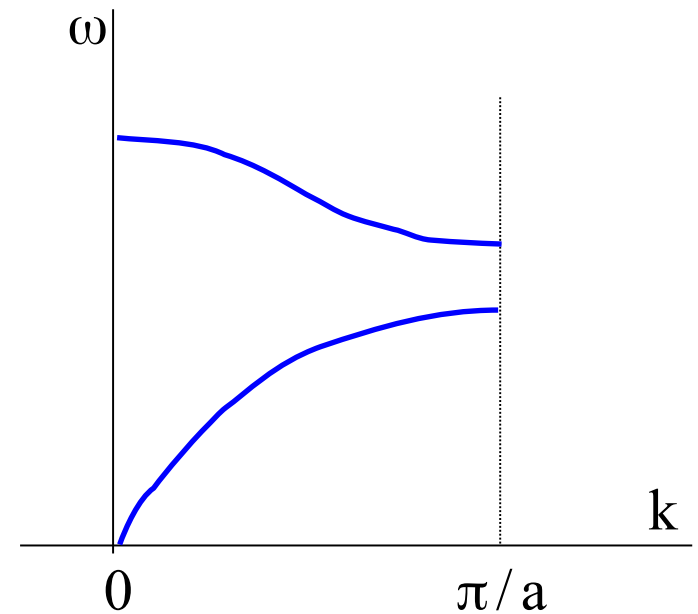
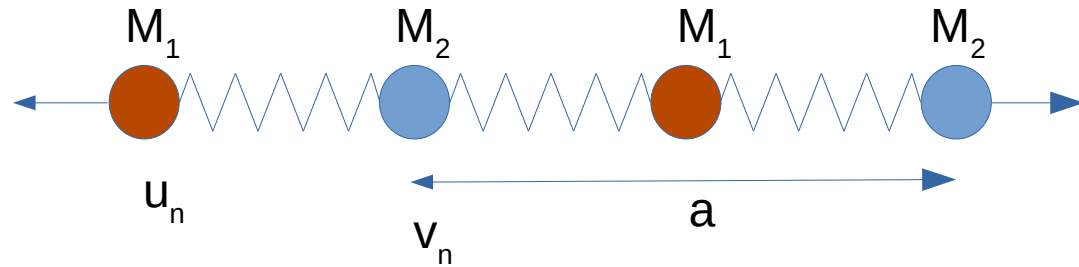
(periodické v k)



1. Brillouinova zóna

$$\left\langle -\frac{\pi}{a}; \frac{\pi}{a} \right\rangle$$

dvouatomový řetízek



Opakování matka moudrosti

Vibrace jader atomů v krystalové mřížci – fonony – měrné teplo

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad C_V = \frac{1}{N} \sum_b \sum_k k_B \left(\frac{\hbar \omega_{bk}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_{bk}}}{(e^{\beta \hbar \omega_{bk}} - 1)^2}$$

Einsteinův model $\omega_b(\vec{k}) = \omega_E$ pro $\forall bk$

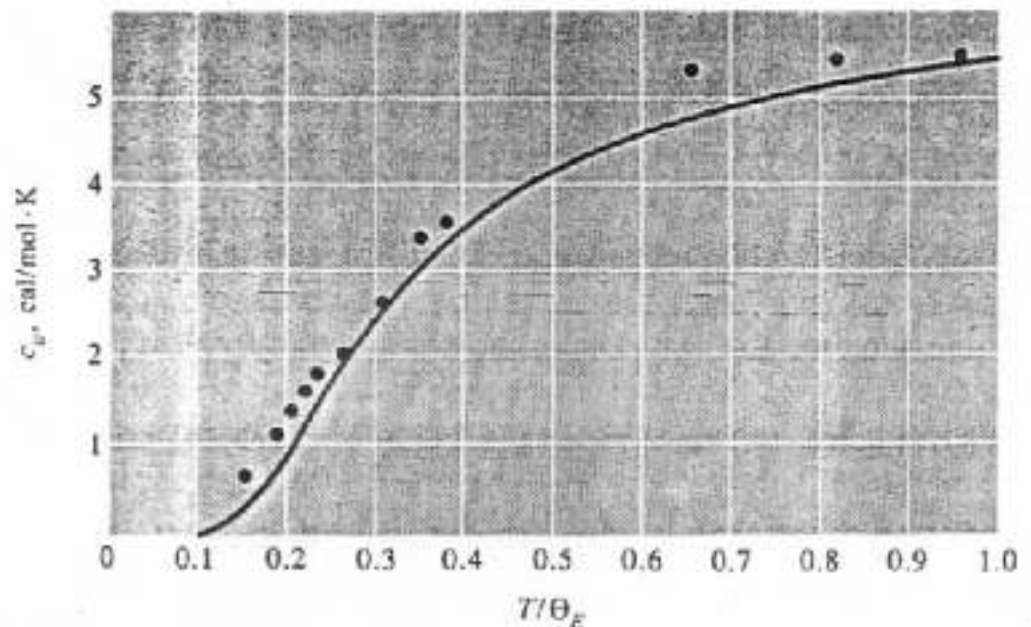
1 mol (1-atomová mřížka):

$$C_V = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar \omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2}$$

$$C_V = 3R f_E \left(\frac{\theta_E}{T} \right)$$

$$f_E(x) \equiv x^2 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2}$$

Einsteinova teplota $\theta_E \equiv \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$



diamant, $\theta_E = 1320$ K

Opakování matka moudrosti

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

$$C_V = \frac{1}{N} \sum_b \sum_k f(k) \quad \frac{1}{N} \sum_k f(k) = \frac{\Omega}{N} \sum_k \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{f(k)}{(2\pi)^3} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \Omega_0 \int_{BZ} \frac{f(k)}{(2\pi)^3} d^3k$$

Debyeův model $\omega_b(\vec{k}) = c|k| \quad \forall bk$

$$\int_{BZ} \rightarrow \int_0^{k_D} \quad N = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_D^3 = \frac{\Omega \omega_D^3}{6\pi^2 c^3} \quad \rightarrow \quad \omega_D^3 = \frac{N 6\pi^2 c^3}{\Omega}$$

hustota stavů: $g(\omega) = \frac{dN(\omega)}{d\omega} = \frac{\Omega}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3}$

pro 1 atom, 3 větve kmitů:

$$C_V = 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$
$$x_D = \frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$$

Opakování matka moudrosti

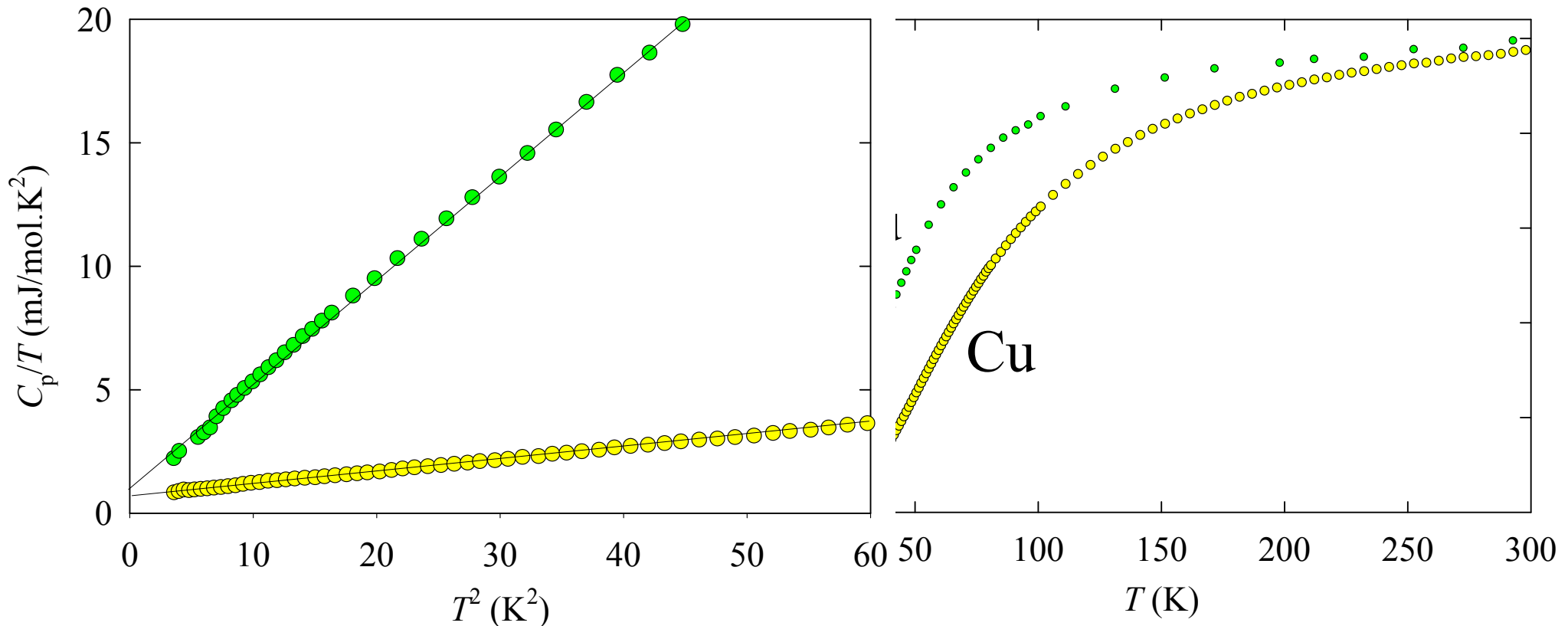
Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

Debyeův model

$$C_V = 9k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$T \rightarrow \infty$ $C_V = 3k_B$ Dulong-Petitův zákon

$T \rightarrow 0$ $C_V = 234k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$ na 1 mol: $C_V = 234N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$



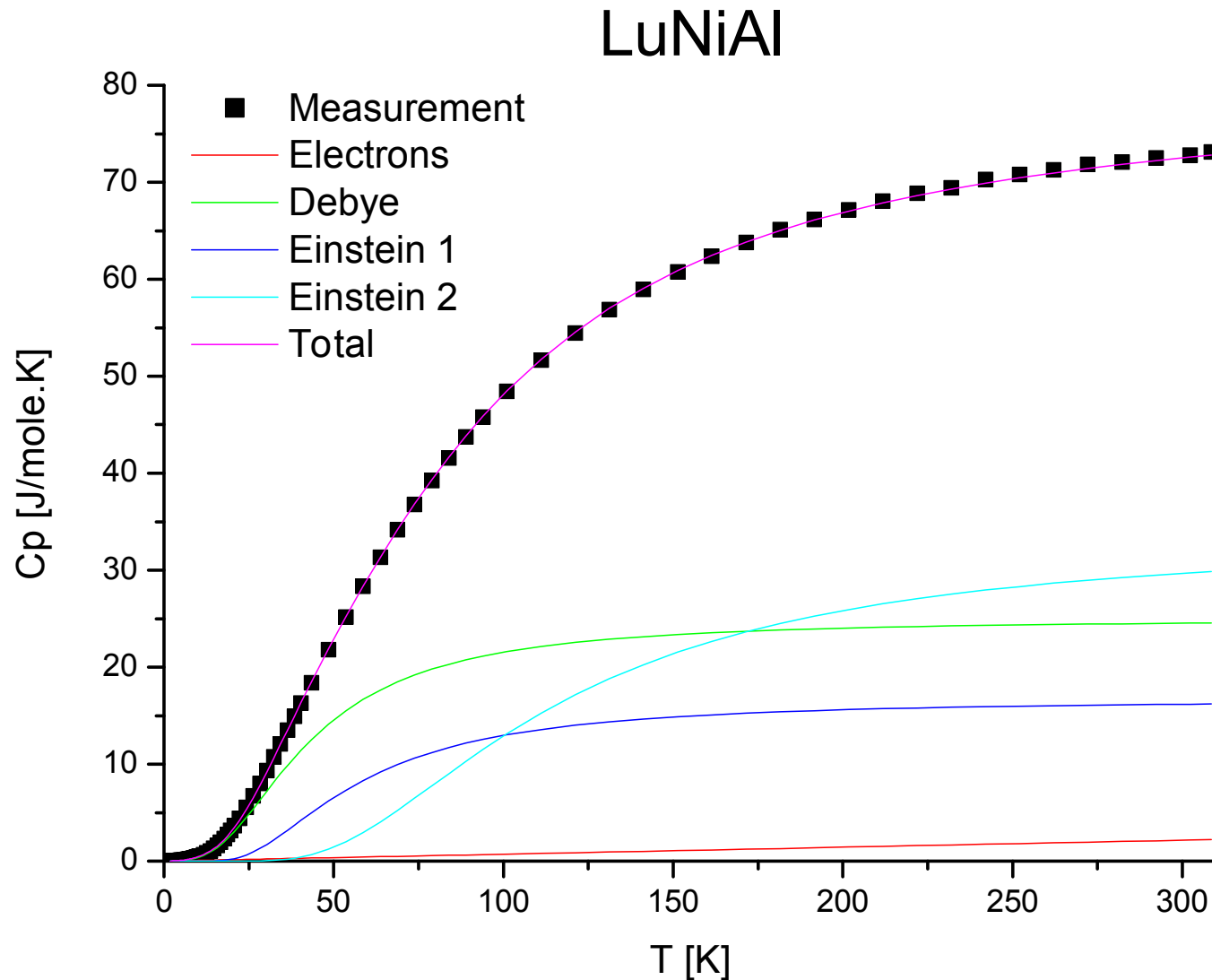
Opakování matka moudrosti

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony – měrné teplo

LuNiAl.... 3 atomy $\rightarrow n = 3$

$3 \cdot n = 9$ fononových větví \rightarrow 3 akustické a 6 optických

aproximace exp. dat pomocí 3 parametrů, každý popisuje 3 fononové větve



Opakování matka moudrosti

Pevné látky – kmity atomů, fonony, měrné teplo

fonony jako kvazičástice

oscilátor

základní stav $\frac{1}{2}\hbar\omega_0$

excitovaný stav $\hbar\omega_0 \left(\frac{1}{2} + n \right)$

fonony

nejsou fonony

$$n_{b\vec{k}} \quad \{n_{b\vec{k}}\} \quad \langle n_{b\vec{k}} \rangle$$

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{B} \quad E_f = E_i$$

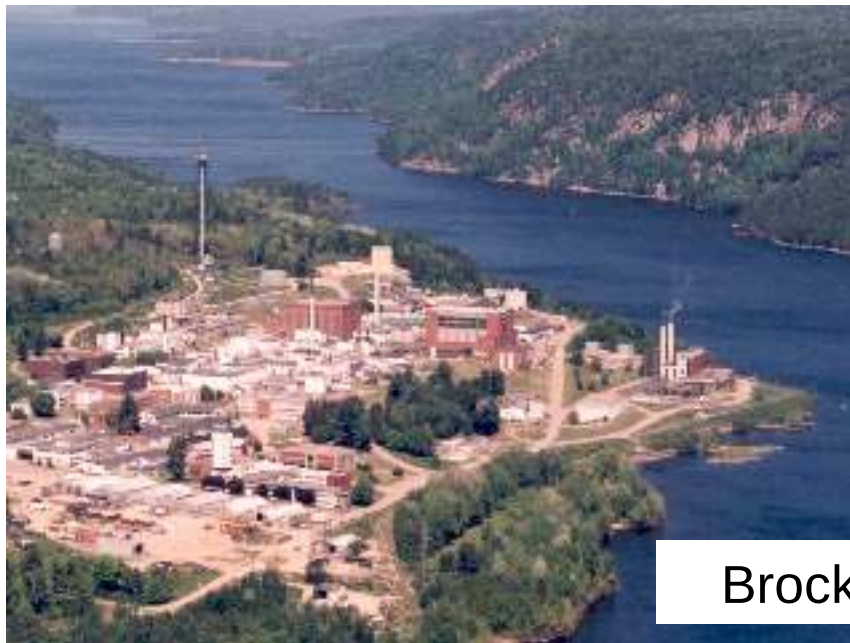
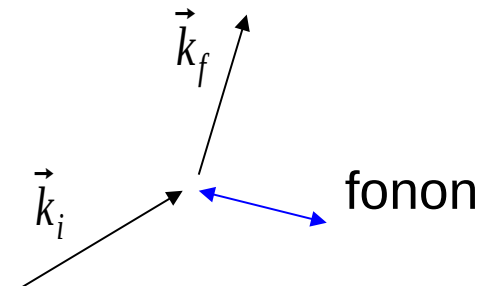
pružný, elastický, rozptyl

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{B} \pm \vec{q} \quad E_f = E_i \pm \hbar\omega$$

nepružný, neelastický, rozptyl

$$\hbar\vec{k}_f - \hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{B} \pm \hbar\vec{q}$$

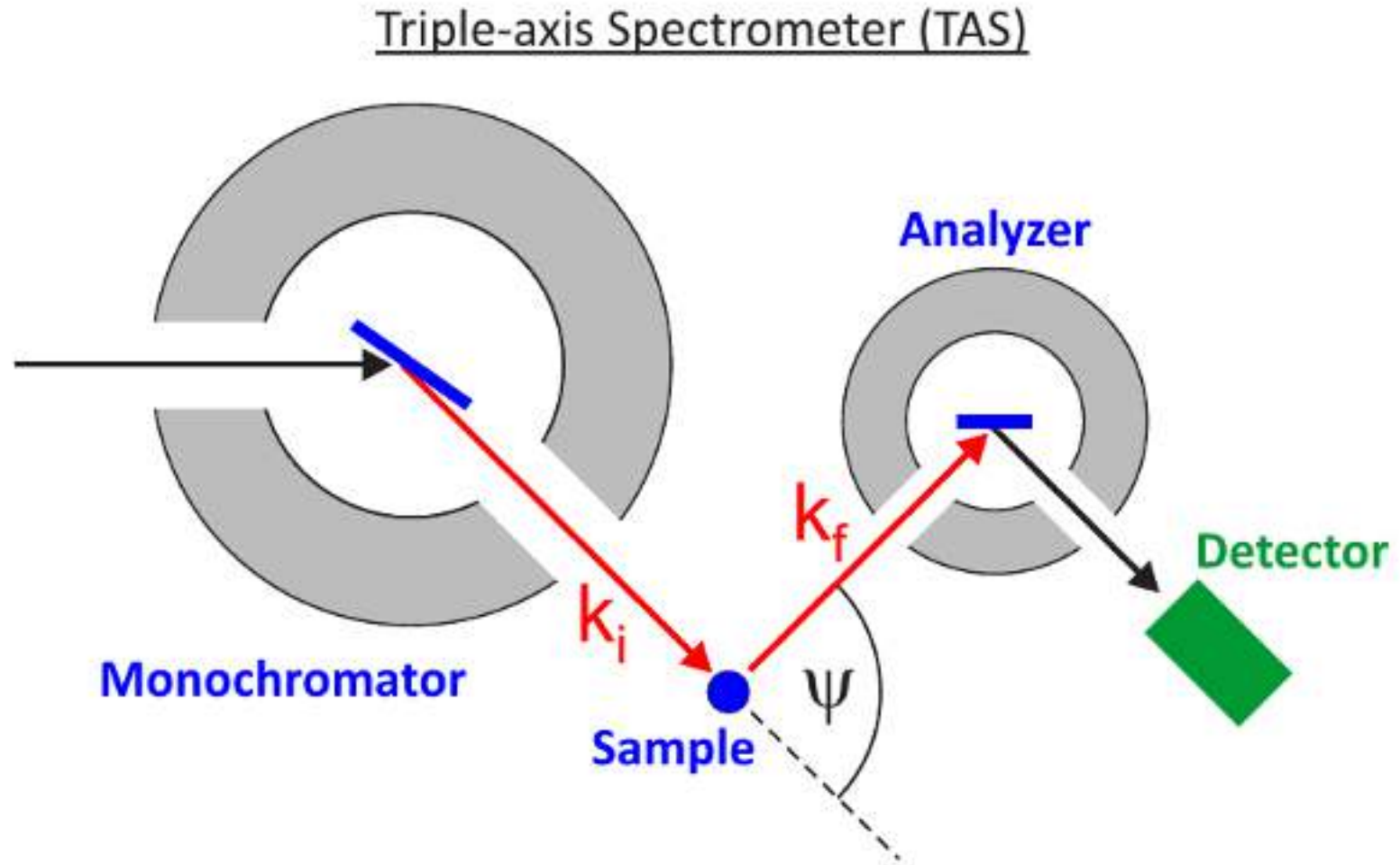
$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2M_n} = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2M_n} \pm \hbar\omega$$



Brockhouse, Chalk River (1964)

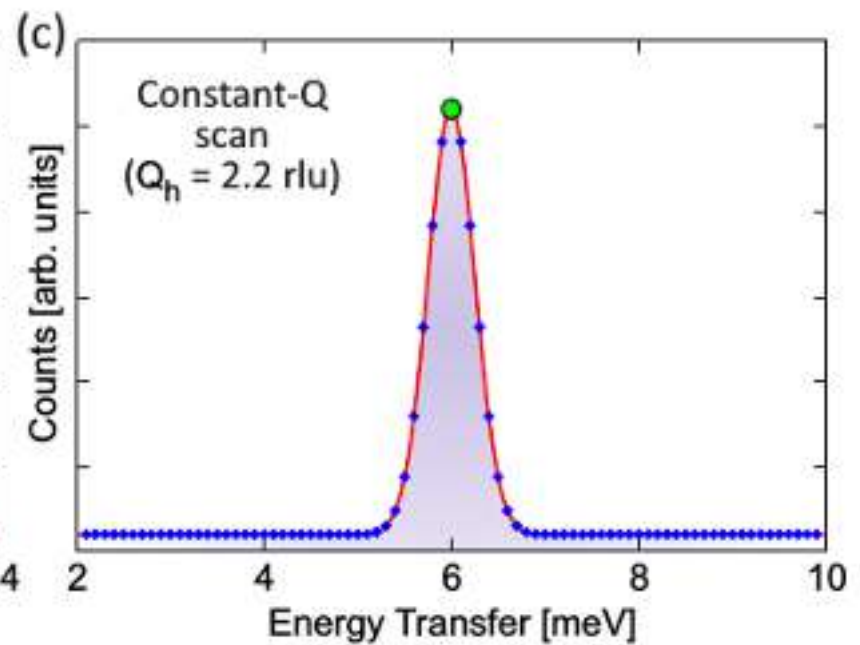
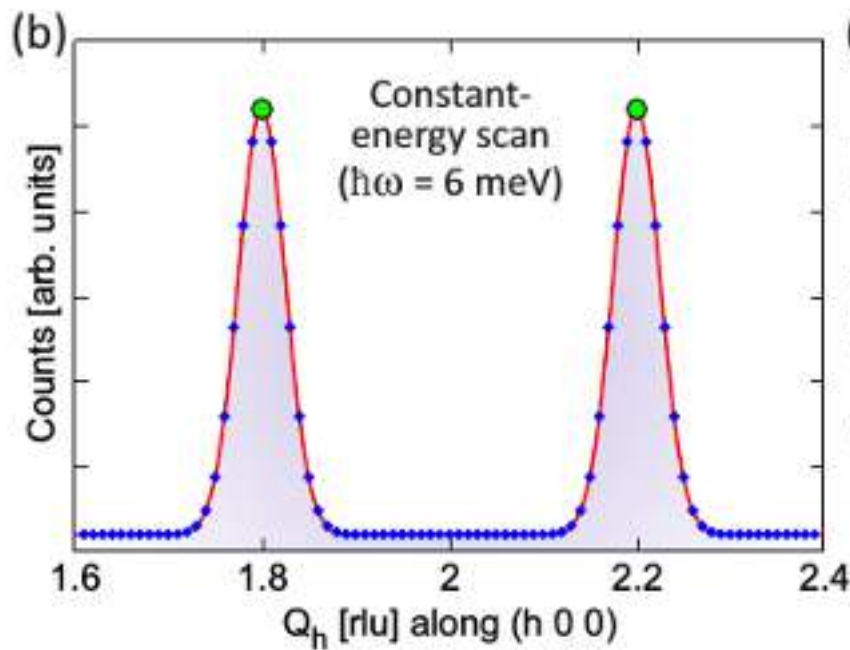
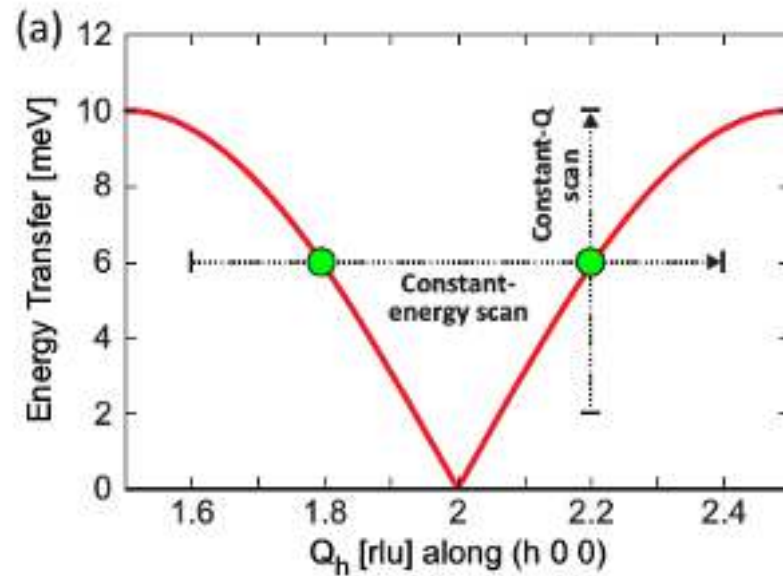
Opakování matka moudrosti

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony, kvantování



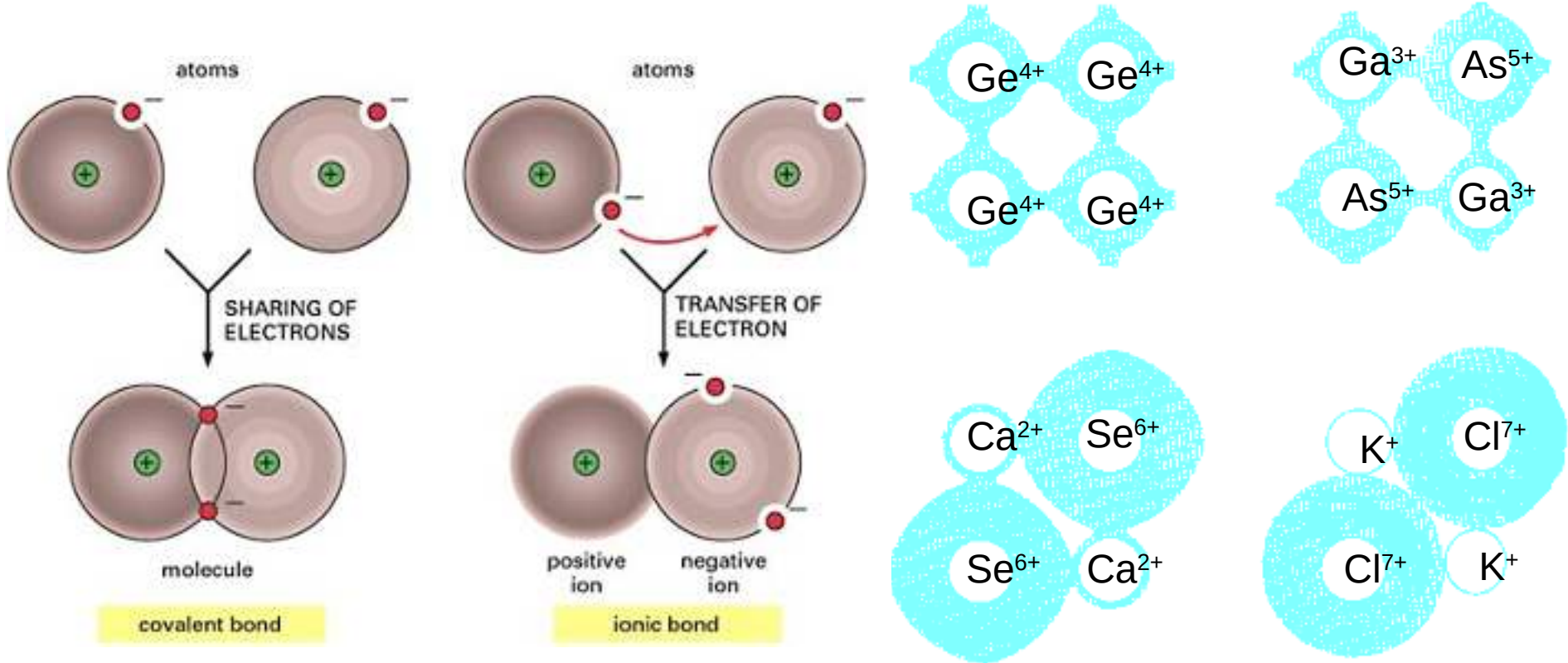
Opakování matka moudrosti

Vibrace jader atomů v krystalové mříži – fonony, kvantování

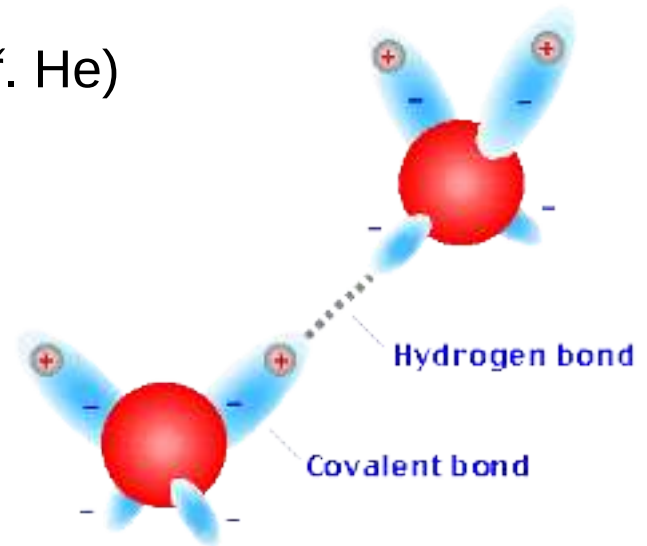


Opakování matka moudrosti

Pevné látky – vazba

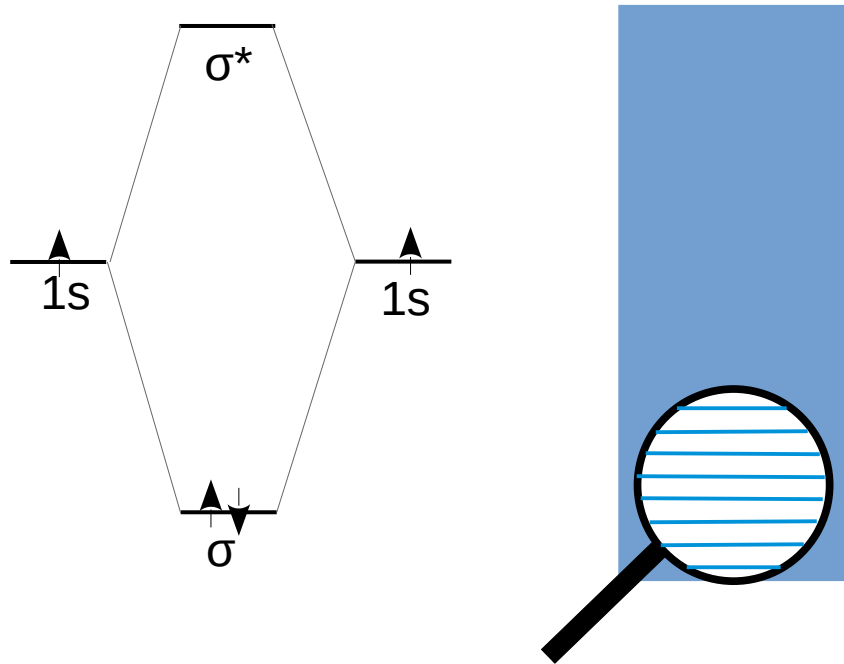


- nevznikne vazba (energeticky nevýhodné) (např. He)
- vodíková vazba
- Van der Waalsova vazba (indukované dipóly)
- iontová a kovalentní vazba
- kovová vazba ... vodivostní elektrony



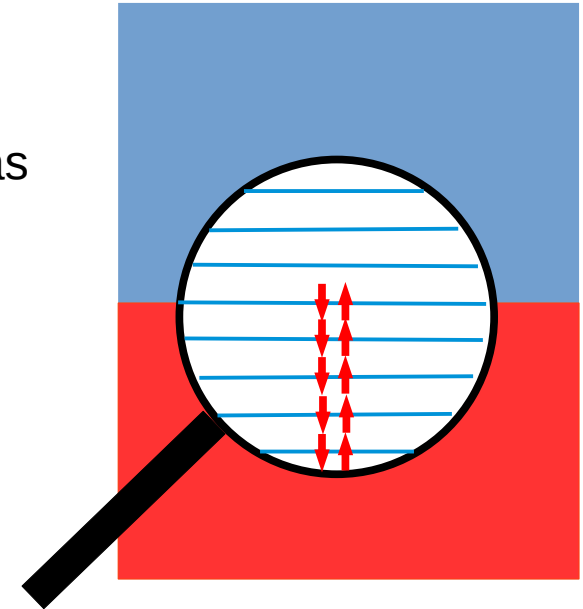
Opakování matka moudrosti

Pevné látky – vazba



vodivostní pás

valenční pás



$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2$$

Opakování matka moudrosti

Pevné látky – kovová vazba, měrné teplo elektronů (volné a téměř volné elektrony)

1897: J.J. Thomson - elektron jako částice

1900: **P. Drude**: kinetická teorie plynů - *kov jako plyn elektronů*

Drudeho model

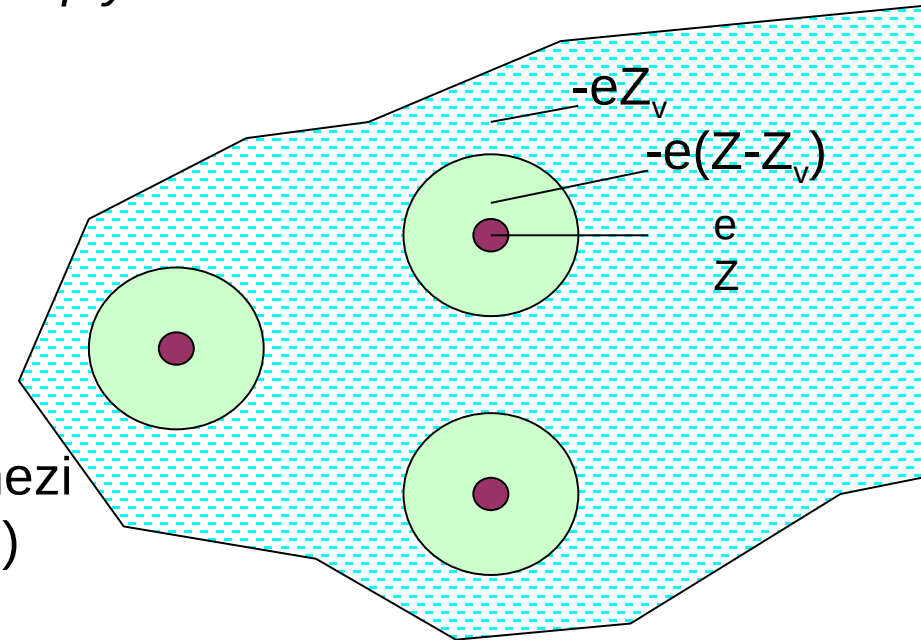
- elektrony se mezi srážkami pohybují volně (není e-e interakce a interakce s kladným zbytkem)
- neustálé srážky (s jádry) - změny rychlosti elektronů
- pravděpodobnost srážky $\sim 1/\tau$ (τ = doba mezi srážkami)
- tepelná rovnováha díky srážkám (rychlost e^- daná teplotou v místě srážky)



el. vodivost, Ohmův zákon, Hallův jev
vztah el. a tepelné vodivosti (Wiedemann-Franz)



měrné teplo $C \ll \frac{3}{2} Nk_B$

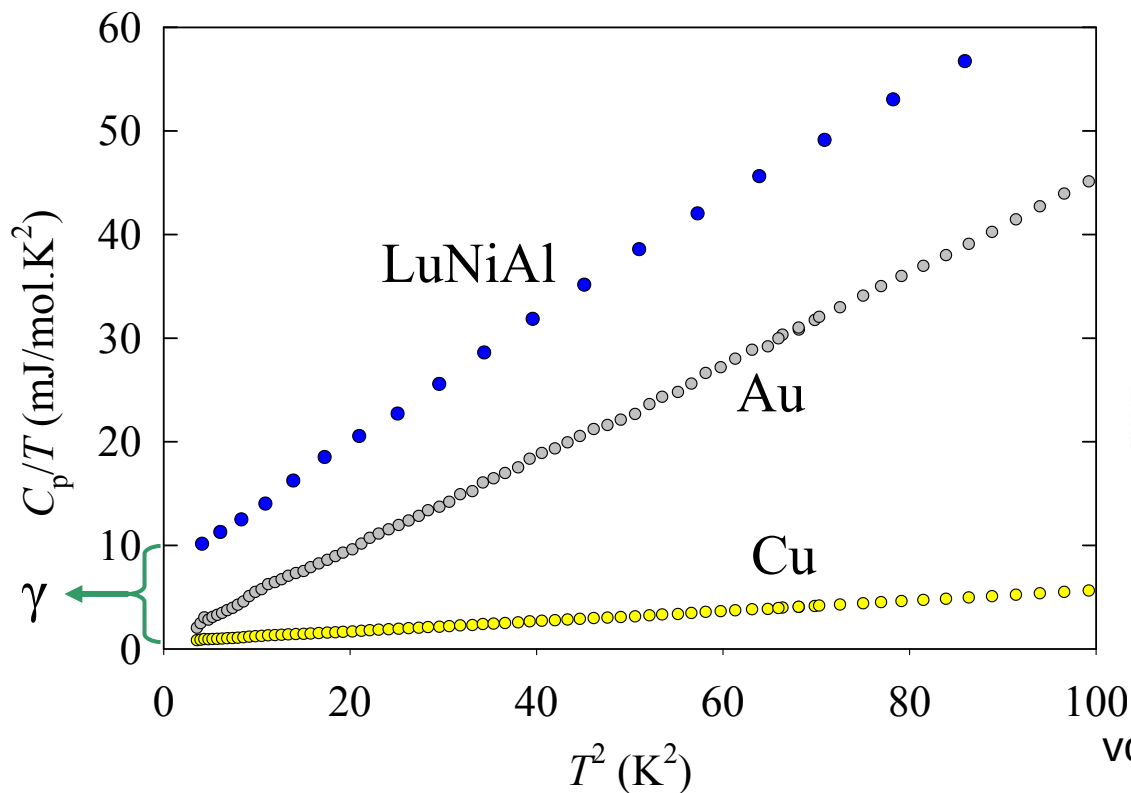


kov: valenční elektrony
→ vodivostní elektrony

$$\frac{\kappa}{\sigma} \approx C_V m v^2$$

Opakování matka moudrosti

Pevné látky – kovová vazba, měrné teplo elektronů (volné a téměř volné elektrony)



$$T \ll \theta_D \quad C_V = \gamma T + \beta T^3$$

$$\frac{C_V}{T} = \gamma + \beta T^2$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad C_{el} = \frac{1}{2} \pi^2 N k_B \frac{k_B T}{E_F}$$

volné elektrony vs. reálné kovy

γ (mJ.mol⁻¹K⁻²)

efektivní hmotnost m^*

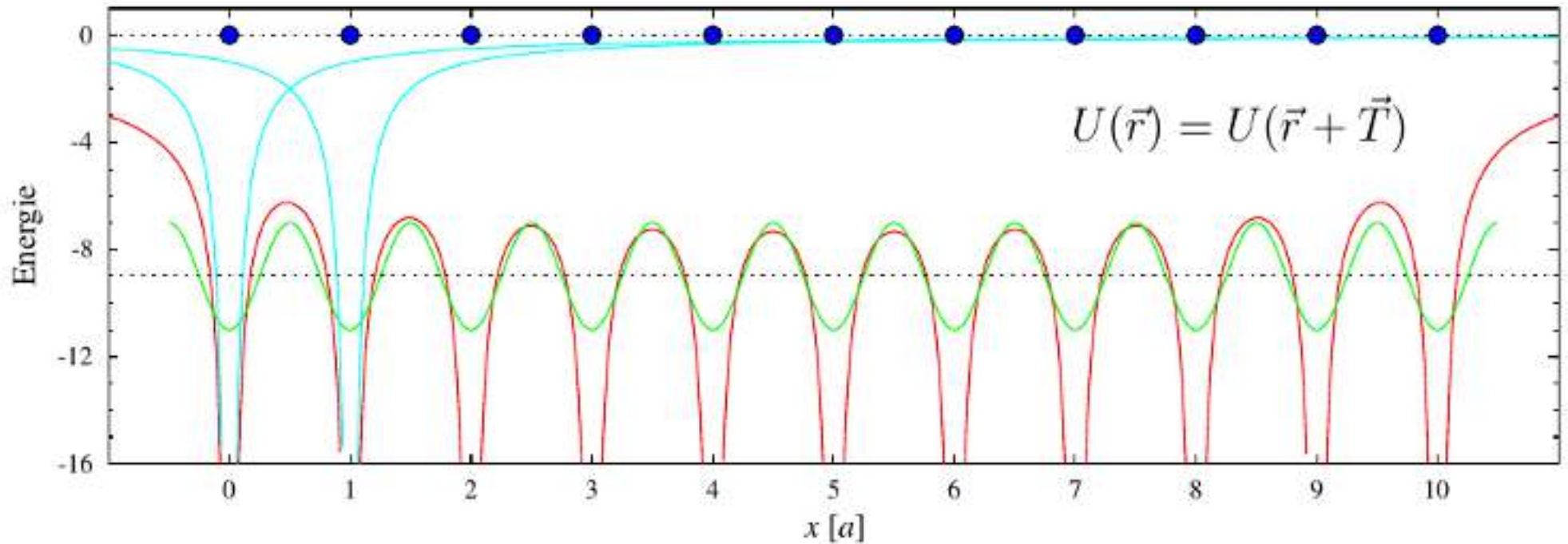
$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\gamma_{exp}}{\gamma_{volne}}$$

	Li	Na	K	Fe	Mn	Cu	Zn	Ag	Au	Al	Ga
volné el.	0.8	1.1	17	0.6	0.6	0.5	0.8	0.6	0.6	0.9	1.0
experiment	1.6	1.4	2.1	4.6	15.2	0.7	0.6	0.6	0.7	1.3	0.6

Opakování matka moudrosti

Blochův teorém

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi$$



Blochův teorém

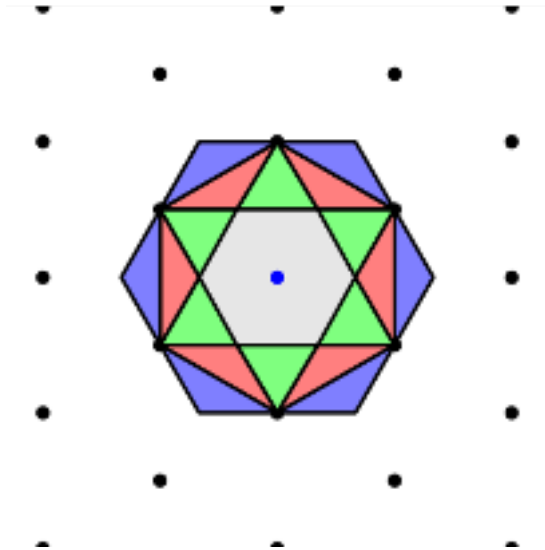
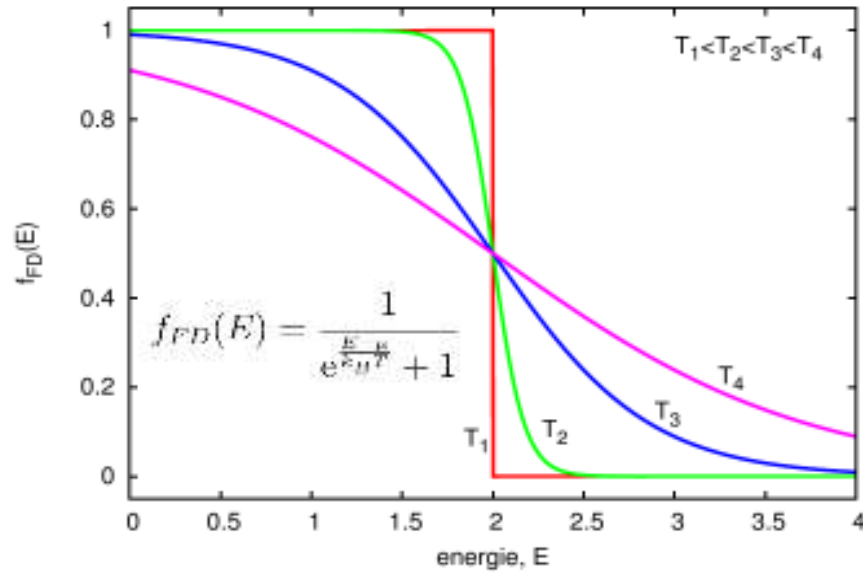
V dokonalém periodickém potenciálu krystalu lze napsat řešení Schrödingerovy rovnice ve tvaru rovinné vlny vynásobené periodickou funkcí, která má periodu shodnou s periodou krystalu.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

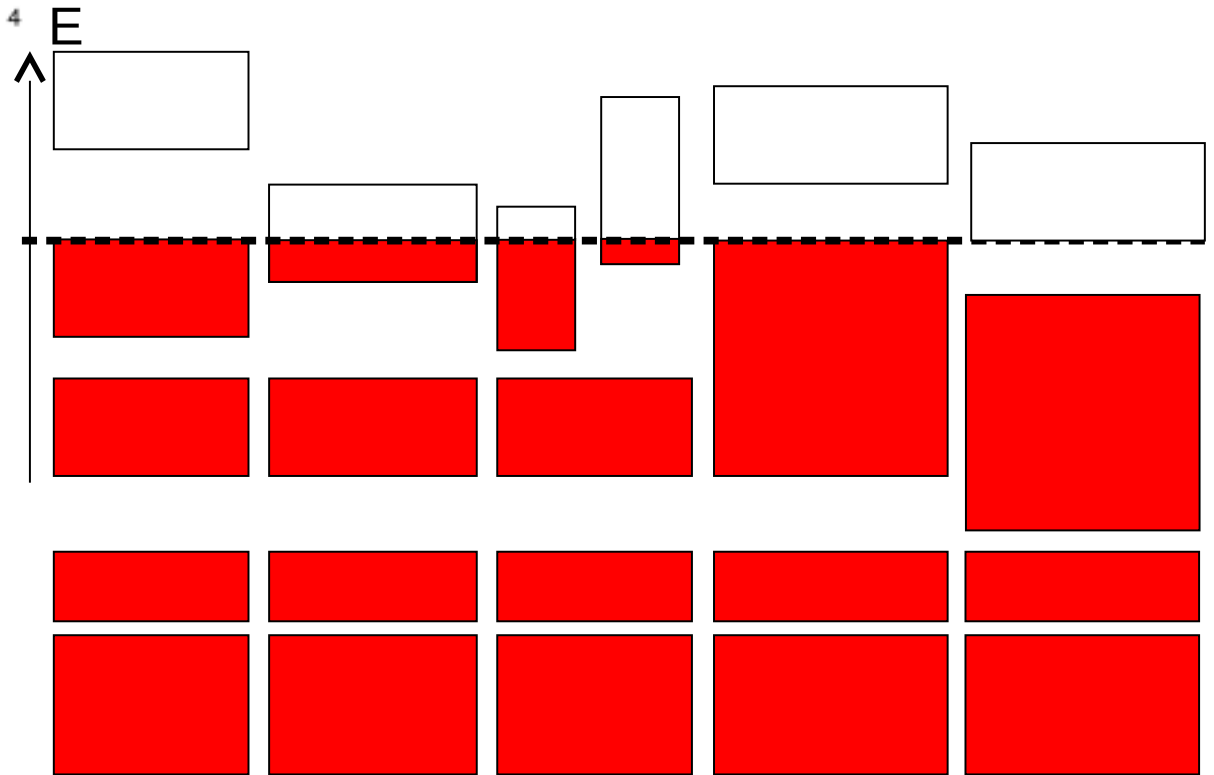
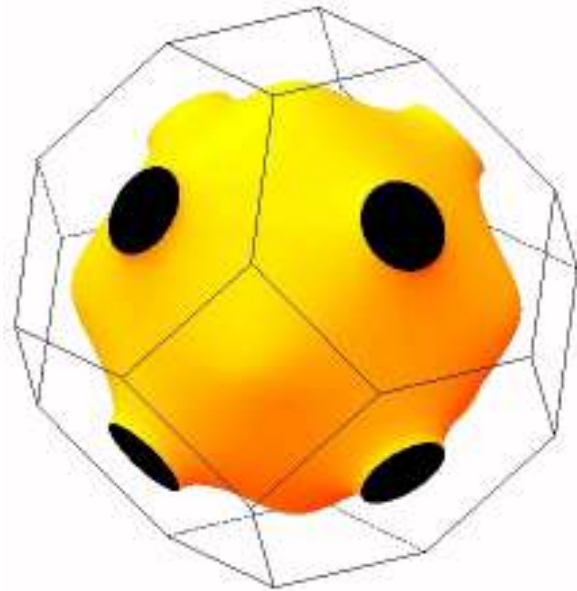
$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}}$$

Opakování matka moudrosti

Fermiho plochy (hladiny)



Cu (fcc)

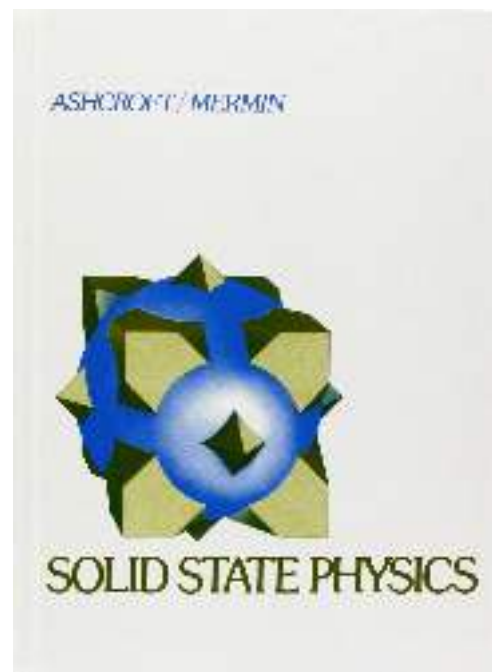
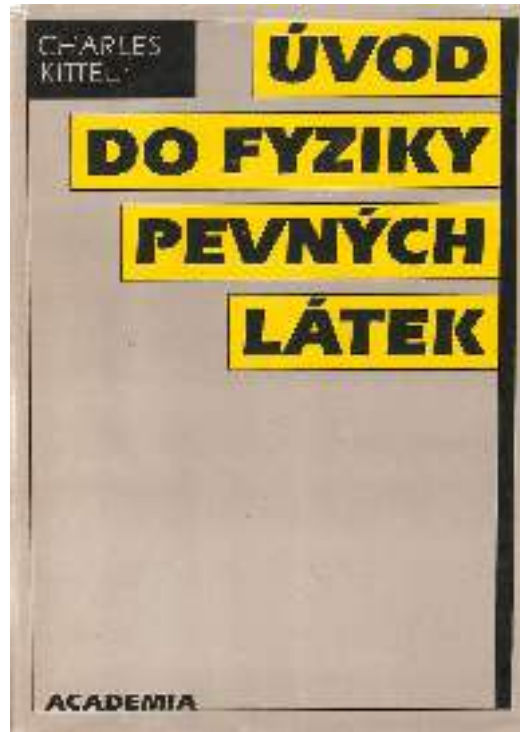


izolátor

kov

polokov polovodič

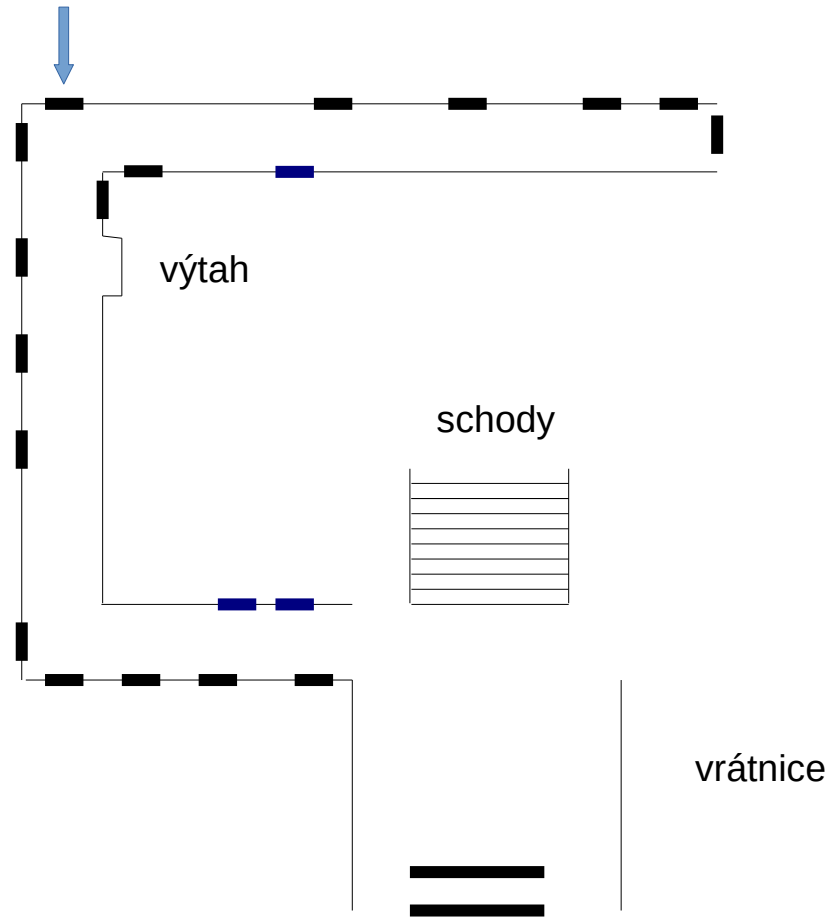
Opakování matka moudrosti



Opakování matka moudrosti

ke zkoušce chodíte

- naučení
- odpočatí
- najedení



Opakování matka moudrosti

Co slyším, to zapomenu. Co vidím, si pamatuji. Co si vyzkouším, tomu rozumím.

Konfucius

Hodně znalostí u zkoušek!!!!

Je lepší položit otázku a vypadat hloupě pět minut, než se vůbec nezeptat a být hloupý celý život.

Konfucius