

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	1 H																	2 He
L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkalické kovy

Lanthanoidy

Přechodné kovy

Polokovy

Halogeny

Kovy alkalických zemin

Aktinoidy

Kovy

Nekovy

Vzácné plyny



PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Stavba atomu a trocha historie

Jan Kotek

Trocha historie

18. století – okultní alchymie ustupuje badatelskému (exaktnímu) pohledu na přírodu a rodí se chemie jako vědní obor.

- Zákon zachování hmotnosti: *Hmotnost všech látek do reakce vstupujících je rovna hmotnosti všech reakčních produktů* (M. V. Lomonosov 1748, A. L. Lavoisier 1760)
- Zákon zachování energie: *Celková energie izolované soustavy je v průběhu chemické reakce konstantní* (M. V. Lomonosov 1748, J. R. Mayer 1842)
- Zákon stálých poměrů slučovacích: *Hmotnostní poměr prvků či součástí dané sloučeniny je vždy stejný a nezávislý na způsobu přípravy sloučeniny* (J. L. Proust 1799)



Trocha historie

18. století – okultní alchymie ustupuje badatelskému (exaktnímu) pohledu na přírodu a rodí se chemie jako vědní obor.

- Zákon násobných poměrů slučovacích: *Tvoří-li spolu dva prvky více sloučenin, pak hmotnosti jednoho prvku, který se slučuje se stejným množstvím prvku druhého, jsou vzájemně v poměrech, které lze vyjádřit malými celými čísly* (J. B. Richter 1791, J. Dalton 1802)
- Zákon stálých poměrů objemových při slučování plynů: *Plyny se slučují v jednoduchých poměrech objemových* (J. L. Gay-Lussac 1805)

Z pozorování středověkých vědců vyplynulo, že starověcí atomisté (Leukippos, Démokritos) měli v zásadě správný náhled na povahu hmoty už v 5. st. př. n. l.

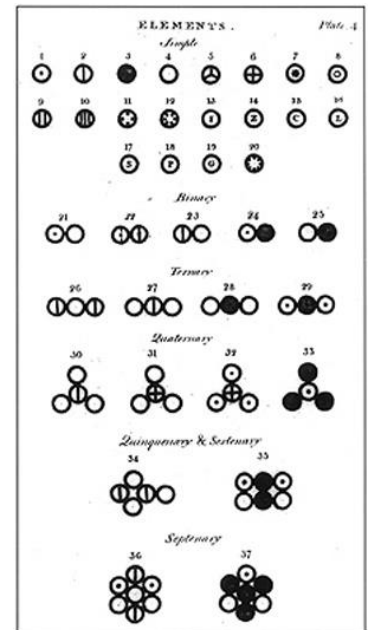
Věda mohla opustit Aristotelovo učení čtyř živlů.



Trocha historie

John Dalton (1766–1844) ze slučovacích zákonů odvodil jednoduchou atomovou teorii, umožňující popis chemických reakcí rovnicemi; zavedl relativní atomovou hmotnost (vztaženo k vodíku).

- Prvky jsou látky složené ze stejných atomů, které jsou dále nedělitelné.
- Atomy různých prvků se liší hmotností, velikostí a dalšími vlastnostmi.
- Při chemických reakcích se atomy spojují, oddělují nebo přeskupují. Nemohou však zaniknout nebo vzniknout.
- Slučováním atomů dvou či více prvků vznikají molekuly nové látky – sloučeniny.
- Molekuly vznikají sloučením celočíselných počtů (stejných nebo různých) atomů.



Trocha historie

Dmitrij Ivanovič Mendělejev (1834–1907) formuloval v r. 1869 periodický zákon.

- Vlastnosti prvků srovnaných podle atomové hmotnosti se periodicky opakují.
- Podle analogických chemických vlastností mohou být prvky zařazeny do skupin, ve kterých jejich atomové hmotnosti plynule rostou.
- Atomová hmotnost určuje chemický charakter prvku. Vlastnosti prvku lze předpovědět.
- V seřazení známých prvků jsou zjevné díry – měly by existovat např. prvky analogické hliníku a křemíku s atomovou hmotností mezi 65 a 75. Objevení předpovězených prvků skandia (eka-bor), gallia (eka-aluminium) a germania (eka-silicium) záhy potvrdilo, že měl pravdu.



Dnes víme, že atom není nedělitelný...

částice	hmotnost (kg)	náboj	velikost (m)
proton p	$1,67 \cdot 10^{-27}$	+1	$\sim 10^{-15}$
neutron n	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0	$\sim 10^{-15}$
elektron e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	-1	$< 10^{-19}$

Elementární náboj $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Atomové (protonové) číslo $\sum p$

Hmotnostní (nukleonové) číslo $\sum (p + n)$

Prvek: soubor atomů se stejným protonovým číslem.

Nuklid: soubor atomů se stejným protonovým i nukleonovým číslem.

Izotopy: soubor nuklidů daného prvku.

Izotony: nuklidy se stejným počtem neutronů a různým protonovým číslem.

Izobary: nuklidy se stejným nukleonovým a různým protonovým číslem.



Dnes víme, že atom není nedělitelný...

částice	hmotnost (kg)	náboj	velikost (m)
proton p	$1,67 \cdot 10^{-27}$	+1	$\sim 10^{-15}$
neutron n	$1,67 \cdot 10^{-27}$	0	$\sim 10^{-15}$
elektron e	$9,11 \cdot 10^{-31}$	-1	$< 10^{-19}$

Elementární náboj $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Atomové (protonové) číslo $\sum p$

Hmotnostní (nukleonové) číslo $\sum (p + n)$

Nuklidy-izotopy

vodík: ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H} = \text{D}$, ${}^3\text{H} = \text{T}$

helium: ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$

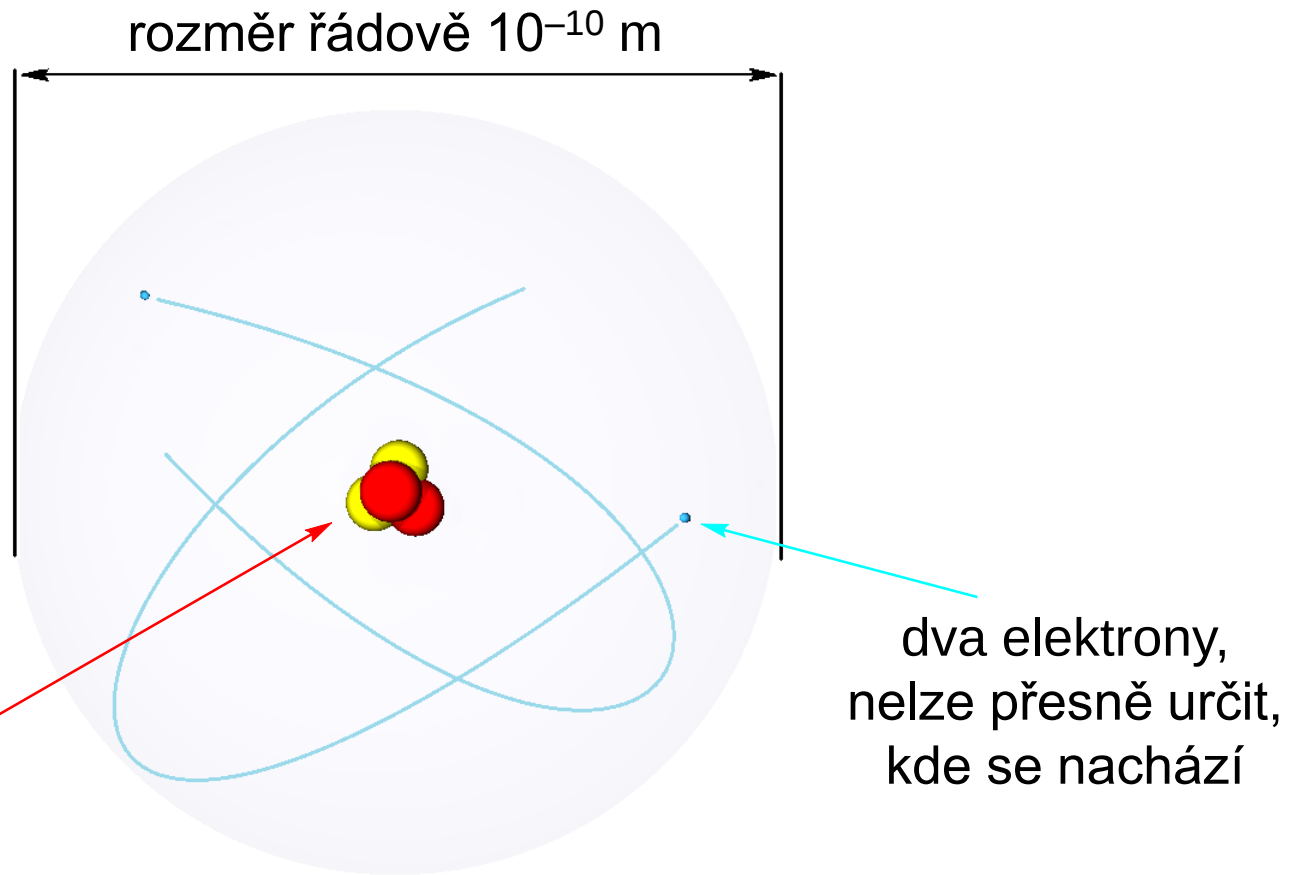
...

uhlík: ${}^{12}\text{C}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{14}\text{C}$



Dnes víme, že atom není nedělitelný...

Např. atom helia:



jádro ^4He
(2 protony, 2 neutrony)
rozměr řádově 10^{-15} m

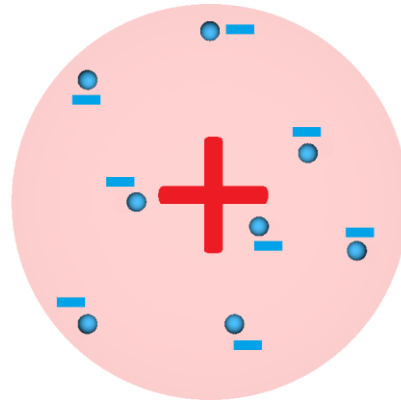
dva elektrony,
nelze přesně určit,
kde se nachází

... ale jak jsme na to přišli?

Vývoj pohledu vědců na atom

Thomsonův (pudinkový) model, 1904

Joseph John Thomson navrhl tento model poté, co při studiu elektrické vodivosti v plynech objevil v r. 1897 elektron a prokázal jeho částicový charakter. NC 1906.



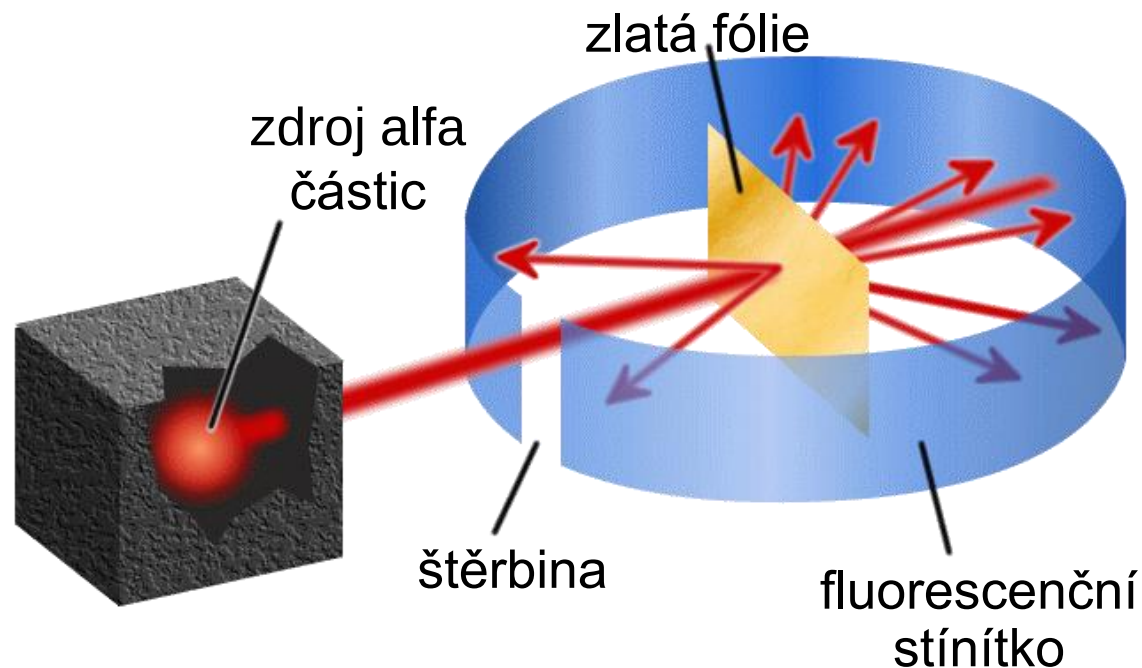
Elektrony jsou rozmístěny v kladné matici atomu podobně jako rozinky v pudinku.

Btw. – syn JJT, George Paget Thomson, dostal NC 1937 za studium vlnových vlastností elektronu.

Vývoj pohledu vědců na atom

Geigerův-Mardsenův pokus, 1909

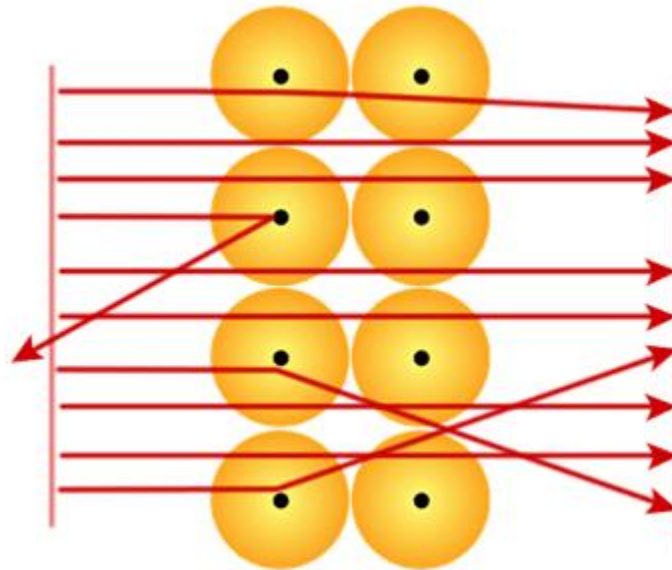
Hans Geiger a Ernest Mardsen ozařovali zlatou fólií částicemi α . Většina částic prošla beze změny směru a nebo se odchýlila z původního směru jen nepatrně, ale některé se dokonce odrazily od fólie zpět (cca 1 z $\sim 10^4$) – z energetického hlediska to vypadá obdobně, jako kdyby se střela z AK-47 odrazila zpět od listu papíru a provrtala střelce.



Vývoj pohledu vědců na atom

Rutherfordův (planetární) model, 1911

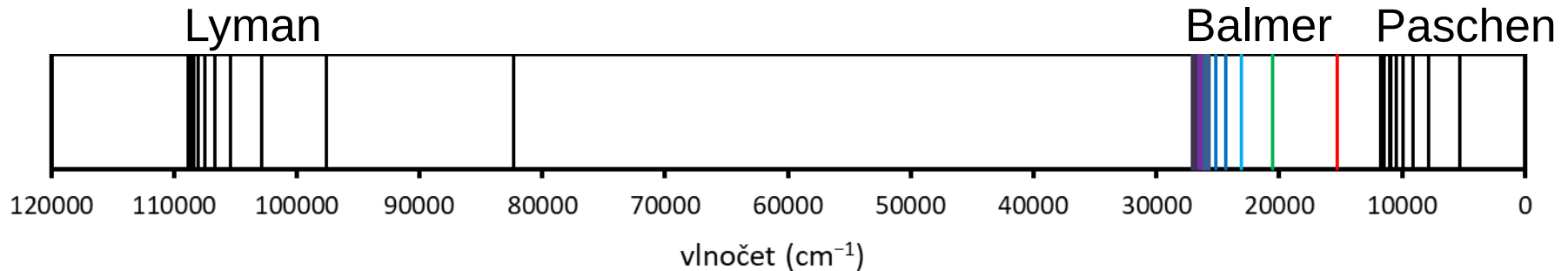
Ernest Rutherford vysvětlil rozptyl částic α soustředěním kladného náboje atomu do malého prostoru – existuje tedy velmi malé atomové jádro, a elektrony obíhají kolem ve vzdálenosti o 4–5 řádů převyšující rozměr jádra.



Ovšem pohybující se elektron by měl vyzařovat (a tedy ztrácet) energii, což by vedlo k jeho přitažení do jádra a kolapsu atomu během $\sim$ fs.

Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Atomová spektra vodíku



Rydbergova rovnice, 1888

Johannes Rydberg našel empirický vztah, který popisoval vlnovou délku jednotlivých spektrálních čar ve spektrech atomového vodíku.

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Série	n	m	Oblast spektra
Lyman	1	2, 3, 4 ...	ultrafialová (UV)
Balmer	2	3, 4, 5 ...	viditelná (VIS)
Paschen	3	4, 5, 6 ...	infračervená (IR)
Brackett	4	5, 6, 7 ...	vzdálená IR
Pfund	5	6, 7, 8 ...	vzdálená IR



Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Kvantování energie elektromagnetického pole – Max Planck, 1900

Fotoelektrický jev – Albert Einstein, 1905

Důsledkem fotoelektrického jevu je existence kvanta energie, fotonu.

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Energie elektronu je kvantována – Bohrov model atomu, 1913

Niels Bohr postuloval, že elektrony se pohybují po kružnicích (hladinách), na nichž nevyzařují žádné elektromagnetické záření. Při přechodu z jedné hladiny na druhou elektron vyzáří (pohltní) právě jeden foton.

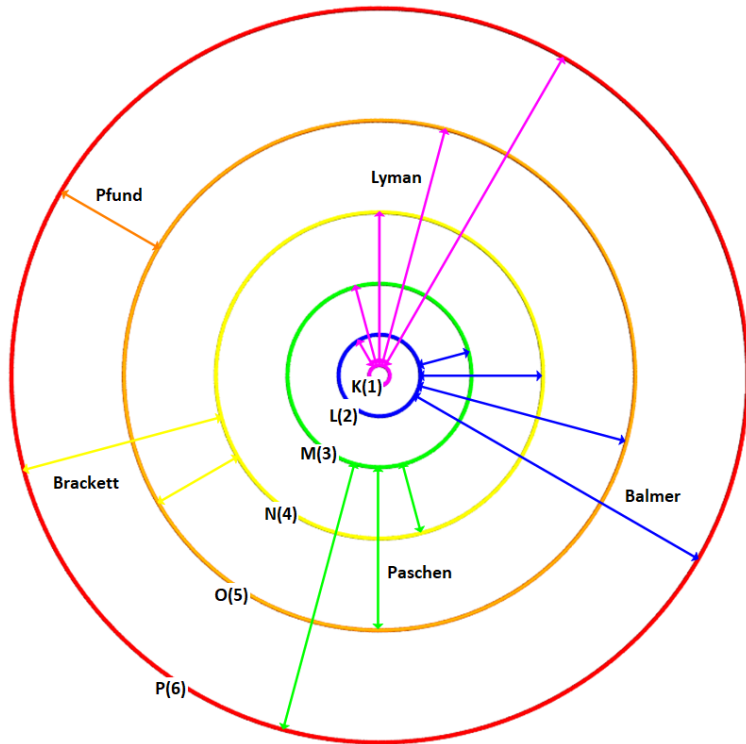
Jsou dovoleny takové dráhy, kde úhlový moment hybnosti L elektronu ($L = m_e v r$) činí $n\hbar$, kde n = kvantové číslo = 1,2,3 ...; a $\hbar$ je redukovaná Planckova konstanta.

Odstředivá síla pohybujícího se elektronu a Coulombova přitažlivá síla mezi elektronem a jádrem se rovnají.



Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Bohrův model atomu, 1913



Série	n	m	Oblast spektra
Lyman	1	2, 3, 4 ...	ultrafialová (UV)
Balmer	2	3, 4, 5 ...	viditelná (VIS)
Paschen	3	4, 5, 6 ...	infračervená (IR)
Brackett	4	5, 6, 7 ...	vzdálená IR
Pfund	5	6, 7, 8 ...	vzdálená IR

Bohrův poloměr
(rovnost odstředivé a přitažlivé síly)

$$r = \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \right) n^2, n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

energie elektronu

$$E = hcR_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right), n = 1, 2, 3, \dots$$



Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Spektrální čáry ale mají jemnou strukturu (jsou štěpené).

Sommerfeldův model atomu, 1919

Arnold Sommerfeld odvodil též možnost eliptických drah elektronů, nikoliv pouze kružnic.

Orbitalů (drah) s hlavním kvantovým číslem n je několik, a liší se vedlejším kvantovým číslem l .

Elektron pohybující se po elipse se při přiblížení jádru zrychluje a těžkne vlivem relativistických efektů – proto má i maličko jinou energii než elektron obíhající po kružnici.

Jak ale popsat chování elektronu? Vypadá to, že má duální charakter podobně jako foton, jehož dualitu popsal Albert Einstein v r. 1905.

Luis de Broglie definuje elektronovou (obecně hmotnou) vlnu (1924):

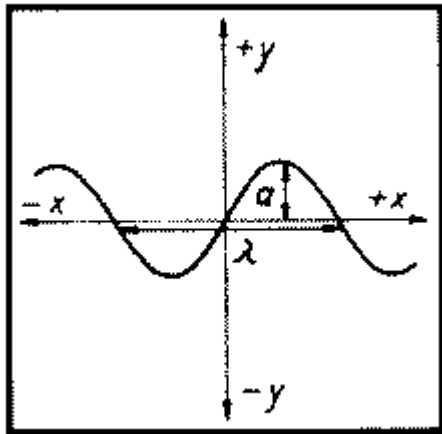
$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$



Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Schrödingerova rovnice, 1925

Erwin Schrödinger definoval rovnici, podle které lze vypočíst funkci popisující pohyb elektronu v radiálním elektrickém poli (přitahování k jádru).



Pokud se elektron chová jako vlna, pak (v jednorozměrném případě) platí, že:

$$y = a \sin(2\pi ft)$$

Pro zrychlení částice platí:

$$\frac{\delta^2 y}{\delta t^2} = -a(2\pi f)^2 \sin(2\pi ft) = -4\pi^2 f^2 y$$

Protože $t = \frac{x}{v}$, platí:

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} v^2 = -4\pi^2 f^2 y, \text{ a tedy } \frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{4\pi^2 \cdot f^2}{v^2} y = 0$$

Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Schrödingerova rovnice, 1925

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{4\pi^2 \cdot f^2}{v^2} y = 0 \quad \lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad v = \frac{\lambda}{T} = \lambda \cdot f \quad \frac{f}{v} = \frac{1}{\lambda}$$

$$\frac{f^2}{v^2} = \frac{m^2 \cdot v^2}{h^2} \quad E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{m \cdot v^2}{2} + E_{\text{pot}} \quad m \cdot v^2 = 2(E - E_{\text{pot}})$$

$$\frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{4\pi^2 \cdot m^2 \cdot v^2}{h^2} = \frac{\delta^2 y}{\delta x^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} (E - E_{\text{pot}}) y = 0$$

Pro třídimenzionální prostor pak platí:

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} (E - E_{\text{pot}}) \Psi = 0$$



Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Schrödingerova rovnice, 1925

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} (E - E_{\text{pot}}) \Psi = 0$$

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi$$

Řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro daný operátor celkové energie (Hamiltonián) uspořádané dvojice E a Ψ . Tj., chová-li se elektron podle vlnové funkce Ψ , nabývá jeho energie hodnoty E .

Vlnová funkce je obecně komplexní exponenciála (odpovídá kombinaci goniometrických funkcí), která je parametrizovaná kvantovými čísly.

Řešením je tedy pro energetický stav E chování elektronu podle $\Psi(n,l,m)$.



Vývoj pohledu vědců na atom (vodíku)

Význam vlnové funkce jako míry pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném bodě v prostoru odhalil Max Born v r. 1926.

$$\text{pravděpodobnost}(x, y, z) \approx |\Psi(x, y, z)|^2$$

Vizualizací prostoru s rozumně velkou pravděpodobností výskytu elektronu je orbital. Orbital je tedy charakterizovaný vlnovou funkcí parametrizovanou kvantovými čísly, $\Psi(n, l, m)$.

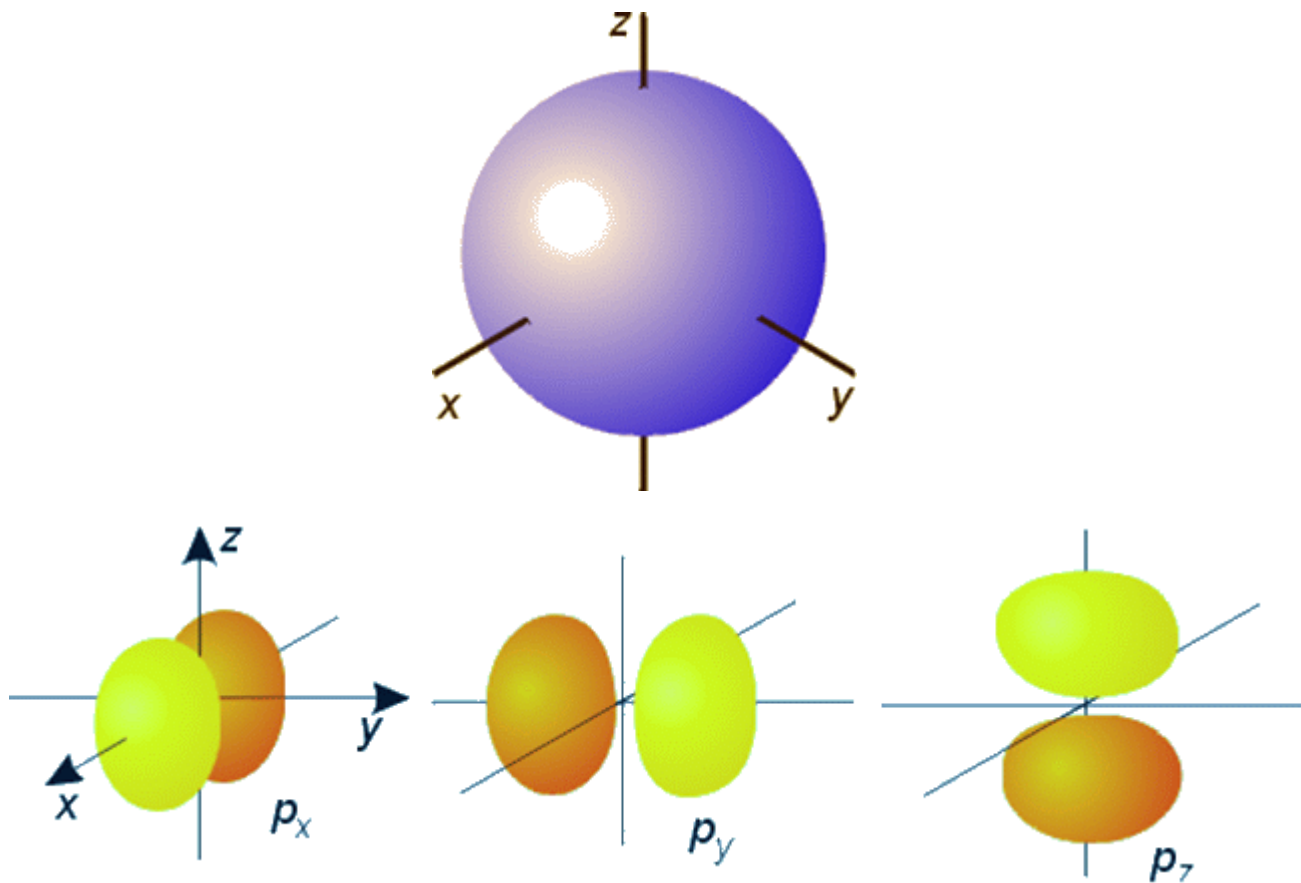
hlavní	n	1, 2, 3, ...	určuje velikost
vedlejší	l	0 ... $n - 1$	určuje tvar
magnetické	m	$-l$... 0 ... $+l$	určuje orientaci (orbitalů je $2l+1$)
spinové	s	$\pm \frac{1}{2}$	(nevyplývá z Schrödingerovy rovnice)

číslo l	0	1	2	3	4	...
orbital	s	p	d	f	g	...

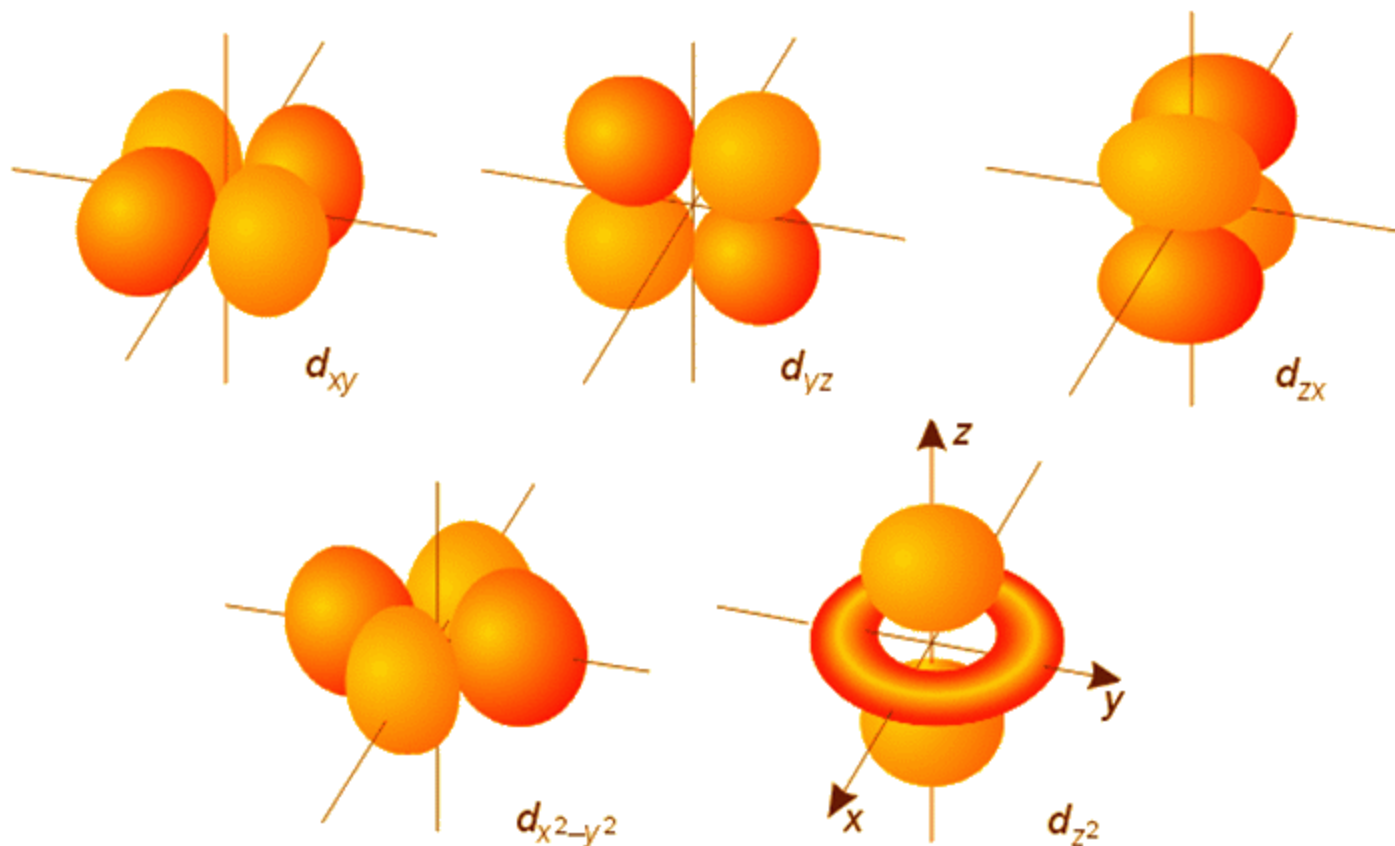
Elektron vyskytující se v daném orbitalu má přesně danou energii E .



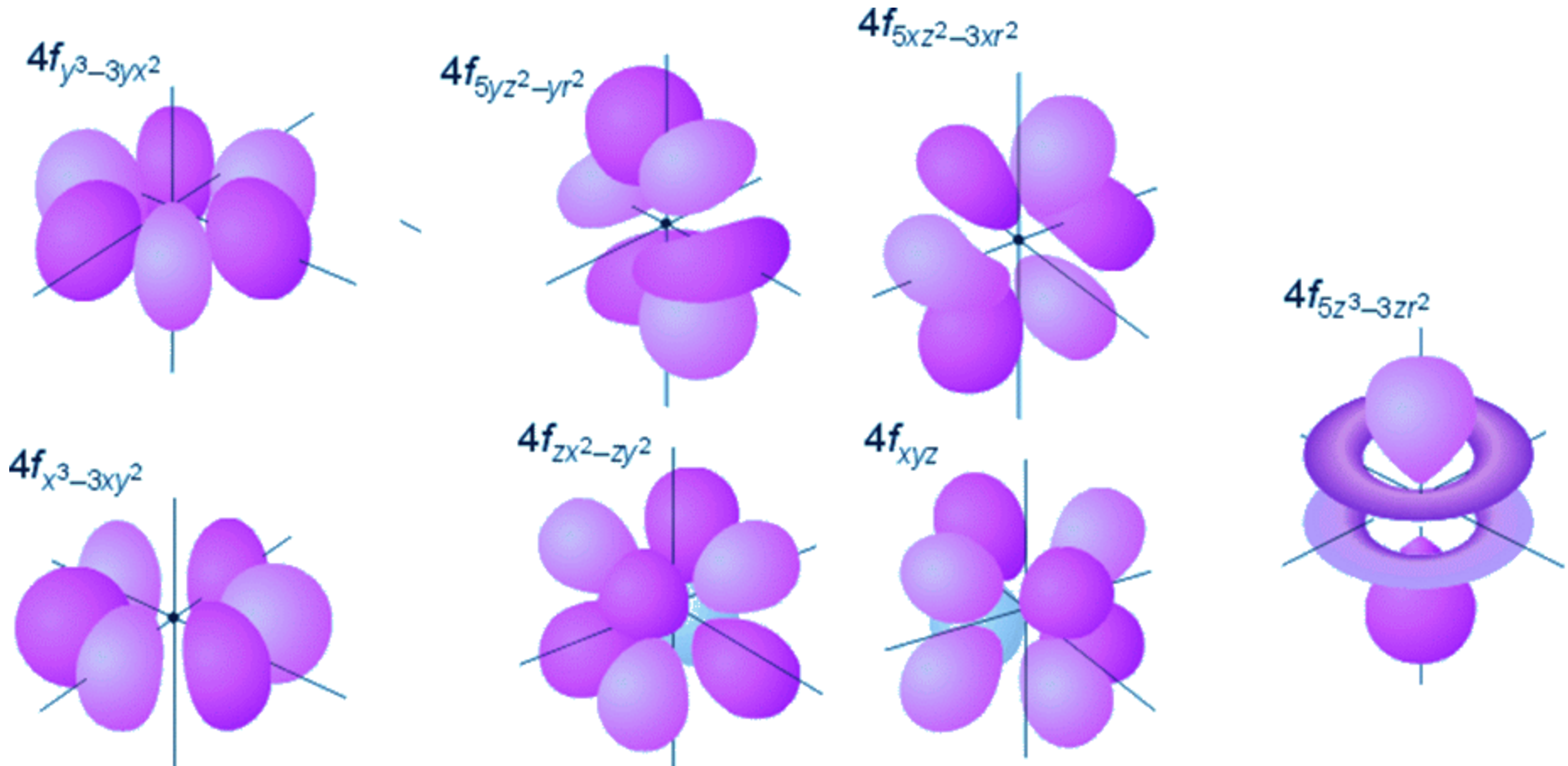
Tvary orbitalů s a p



Tvary orbitalů d



Tvary orbitalů f



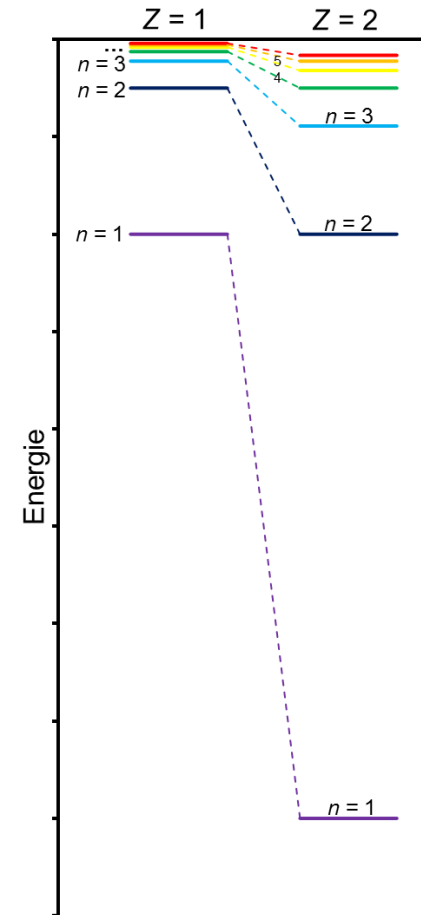
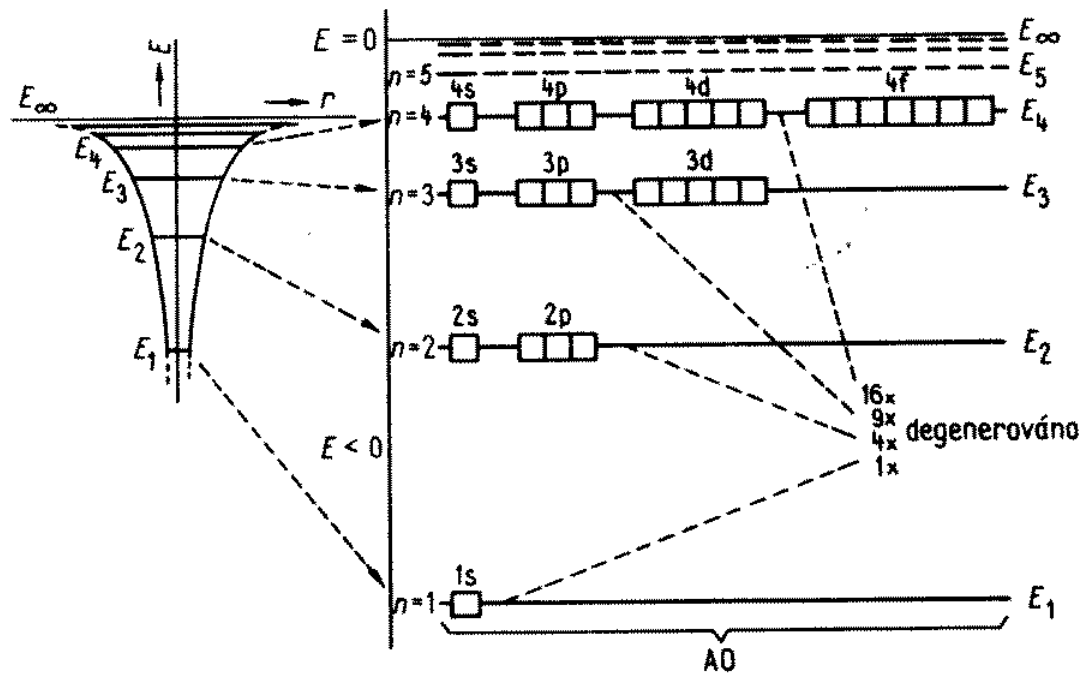
Atom vodíkového typu

Libovolně nabité jádro obíhá jediný elektron.

$$E = hcR_{\infty} \frac{1}{n^2} \quad \longrightarrow \quad E = hcR_{\infty} \frac{Z^2}{n^2}$$

Schrödingerova rovnice lze řešit analyticky.

Energie orbitalů závisí pouze na hlavním kvantovém čísle.



Je zřejmé, že tato aproximace je velmi vzdálena realitě...

Reálný atom = víeelektronový systém

Dosud jsme v Schrödingerově rovnici uvažovali pouze pohyb jednoho elektronu v radiálním elektrostatickém potenciálu jádra (přitahování jádro–elektron). Vlastní pohyb jádra byl zanedbáván (Bornova-Oppenheimerova aproximace).

Ve víeelektronových systémech je nutné vzít v potaz vzájemné odpuzování elektronů, což je vzhledem k jejich pohybu velmi obtížně matematicky popsatelné (resp. nemožné popsat pomocí standardních matematických funkcí).

Díky tomu nelze Schrödingerovu rovnici analyticky vyřešit, a musí se řešit přibližnými numerickými metodami. Ve výsledku je zjištěna různá míra odpuzování stejného počtu elektronů obsazených v různých orbitalech se stejným hlavním kvantovým číslem n .

Důsledkem interelektronové repulze je zrušení degenerace orbitalů se stejným hlavním kvantovým číslem n .



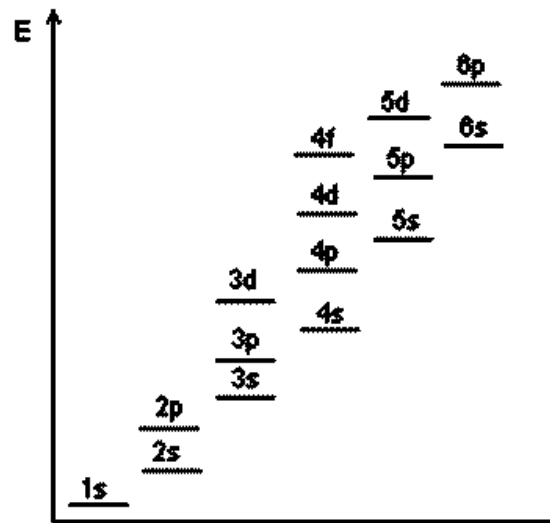
Reálný atom = víceelektronový systém

Na energii orbitalu má vliv i vedlejší kvantové číslo l . Důsledkem je výstavbový (Aufbau) princip.

Nejprve se zaplňují orbitály s nižší energií a až poté orbitály s vyšší energií.

Energetické pořadí orbitalů je dáno Madelungovým pravidlem podle hodnoty součtu $n+l$. Pokud tento je součet shodný, rozhoduje v daném případě nižší hodnota n .

1s,
 2s, 2p,
 3s, 3p,
 4s, 3d, 4p,
 5s, 4d, 5p,
 6s, 4f, 5d, 6p,
 7s, 5f, 6d, 7p ...

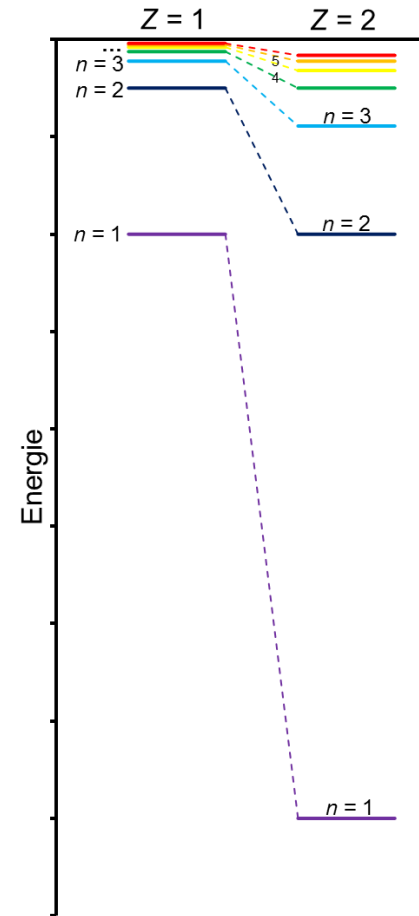


Víceelektronový = víceprotonový

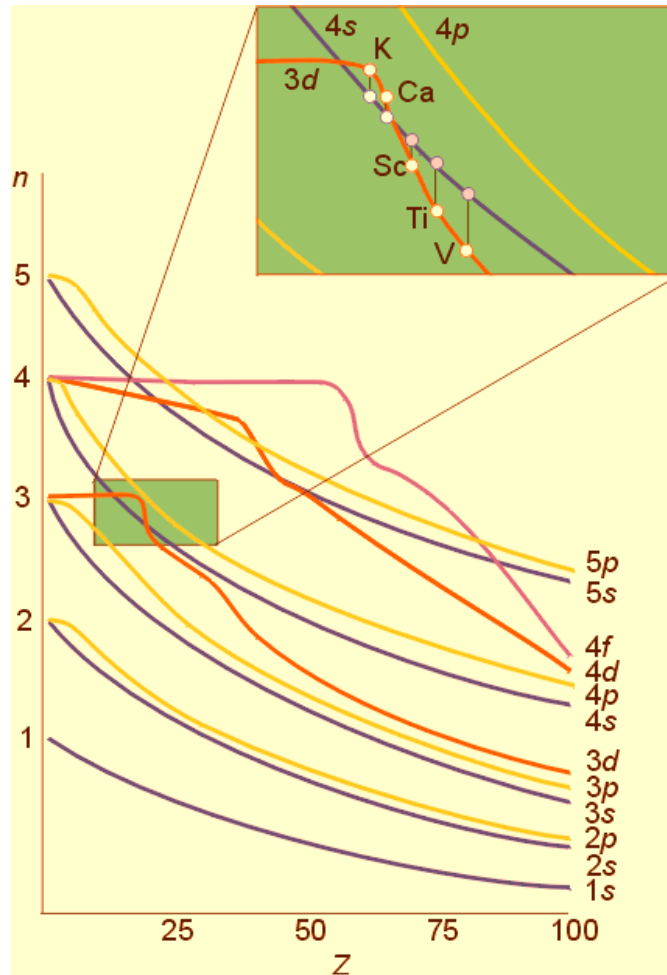
Víceelektronový systém je také (pro neutrální atom) systém víceprotonový. Přináší tedy větší coulombickou atrakci elektronů k jádru. (Větší přitahování jádro–elektron.)

V důsledku toho je průměrná vzdálenost elektronů (obsazujících stejný orbital) od jádra kratší s rostoucím protonovým číslem. Díky tomu je jejich energie nižší. (Jsou tedy v daném orbitalu stabilizovány, a k jejich excitaci je třeba větší energie. Btw. – to nám říkal už model atomu vodíkového typu.)

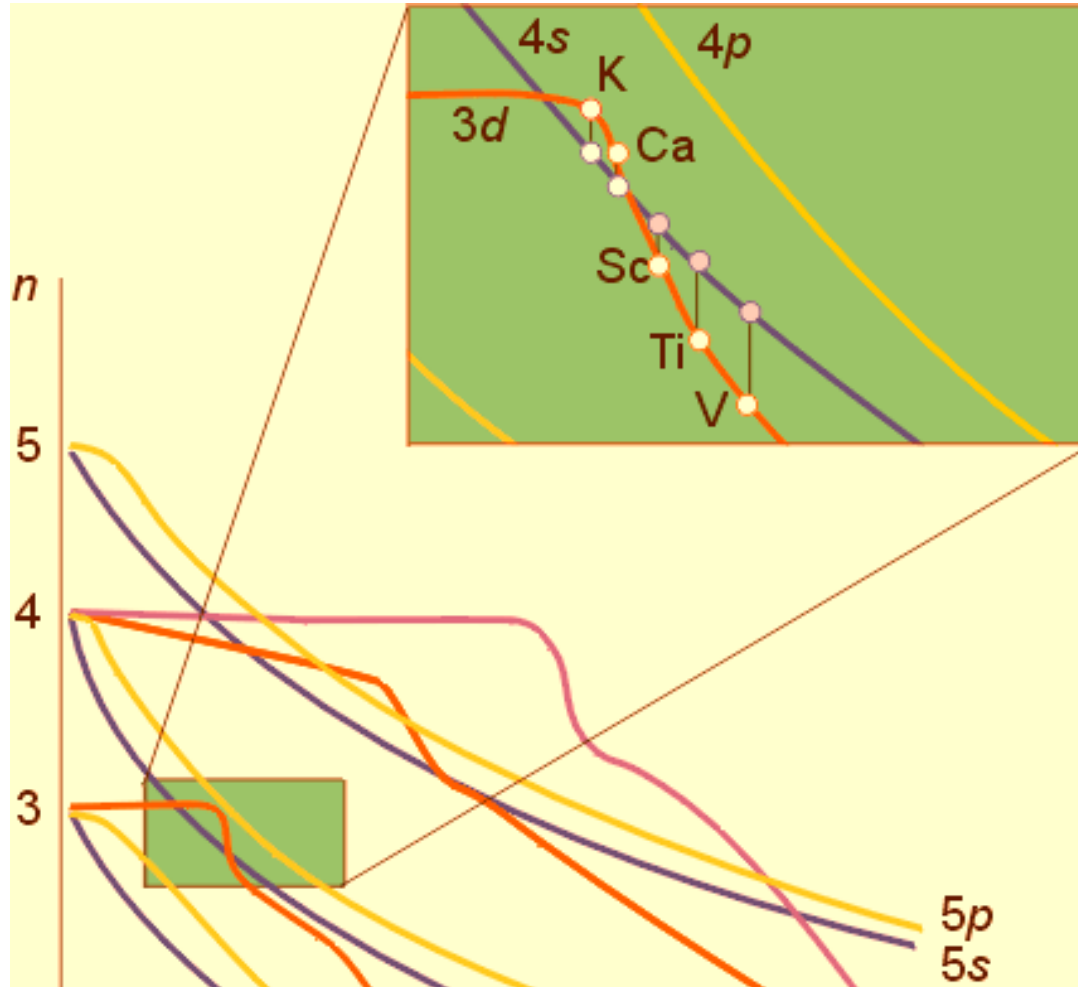
$$E = hcR_{\infty} \frac{Z^2}{n^2}$$



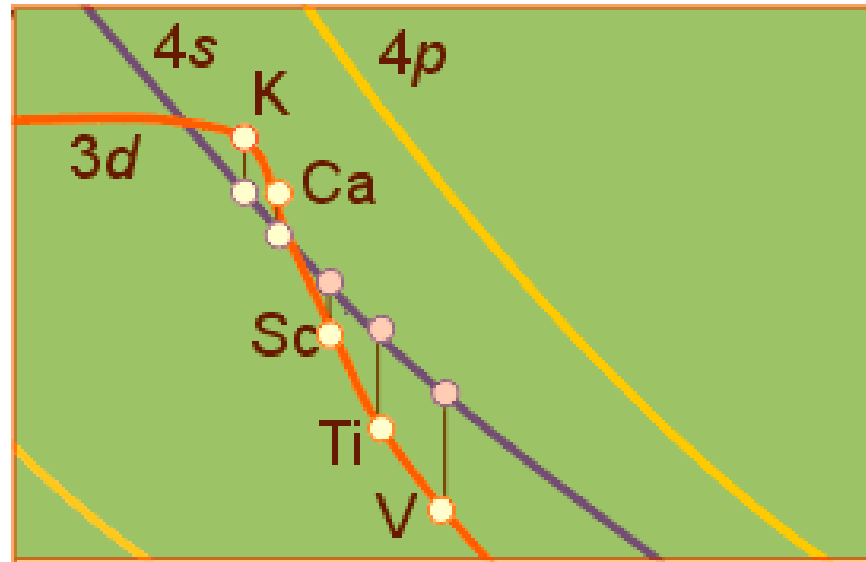
Reálný atom = víceelektronový a víceprotonový systém



Reálný atom = víceelektronový a víceprotonový systém

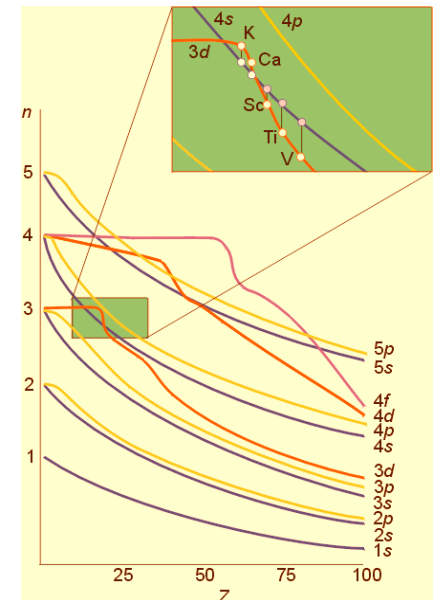


Reálný atom = víceelektronový a víceprotonový systém



Důsledek: při ionizaci se v případě přechodných kovů odtrhne elektron z orbitalu 4s, nikoliv 3d.

(Obecně: elektron z orbitalu s vyšším hlavním kvantovým číslem – viz analogické křížení u lanthanoidů.)



Výstavba elektronového obalu

- Výstavbový princip

Nejprve se zcela zaplňují orbitaly s nižší energií a až poté orbitaly s vyšší energií (pozor, je pár výjimek z obecného pořadí – viz dále).

- Pauliho vylučovací princip

V každém orbitalu mohou být maximálně 2 elektrony lišící se spinem. (Toto pravidlo je důsledkem obecného popisu chování tzv. fermionů, mezi které patří i elektron – v daném systému nemohou být dvě částice charakterizované stejnou čtveřicí kvantových čísel. Pro elektrony to znamená, že se v daném orbitalu musí lišit alespoň = právě spinem.)

- Hundovo pravidlo maximální multiplicity

Při obsazování setu degenerovaných orbitalů (stejně n a l , ale lišící se m , tj. orbitaly p , d , f) se orbitaly zaplňují vždy po jednom elektronu a až následně dochází k jejich párování. Nepárové elektrony zachovávají stejný spin.



Výstavba elektronového obalu

Drobné výjimky pro některé konfigurace.

Stabilizace z poloviny nebo zcela zaplněným d-orbitalům:

6. (VI.B) skupina:

Cr $4s^1 3d^5$, Mo $5s^1 4d^5$ (ale W $6s^2 4f^{14} 5d^4$)

11. (I.B) skupina:

Cu $4s^1 3d^{10}$, Ag $5s^1 4d^{10}$, Au $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$

nečekané: Nb $5s^1 4d^4$, Ru $5s^1 4d^7$, Rh $5s^1 4d^8$, Pt $6s^1 4f^{14} 5d^8$

lanthanoidy:

La $6s^2 5d^1$, Ce $6s^2 4f^1 5d^1$, Gd $6s^2 4f^7 5d^1$ (ostatní jsou $6s^2 4f^n$)

aktinoidy:

Ac $7s^2 6d^1$, Th $7s^2 6d^2$, Pa $7s^2 5f^2 6d^1$, U $7s^2 5f^3 6d^1$, Np $7s^2 5f^4 6d^1$
(ostatní $7s^2 5f^n$)



Spinová multiplicita

obsazení atomového orbitalu (symbolicky)	počet nepárových elektronů	celkové spinové číslo Σm_s	multiplicita spinu M	označení stavu
$(\uparrow\downarrow)_n$	0	0	1	singlet
$(\uparrow\downarrow)_n \uparrow$	1	1/2	2	dublet
$(\uparrow\downarrow)_n \uparrow \uparrow$	2	1	3	triplet
$(\uparrow\downarrow)_n \uparrow \uparrow \uparrow$	3	3/2	4	kvartet
atd.	4	2	5	pentet
	5	5/2	6	sextet
	6	3	7	septet
	7	7/2	8	oktet

$$M = 2 \cdot \Sigma m_s + 1$$



Spinová multiplicita

Z	prvek	1s	2s	2p			Σm_s	M	stav
1	H	$\uparrow$					1/2	2	dublet
2	He	$\uparrow\downarrow$					0	1	singlet
3	Li	[He]	$\uparrow$				1/2	2	dublet
4	Be	[He]	$\uparrow\downarrow$				0	1	singlet
5	B	[He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$			1/2	2	dublet
6	C	[He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$		1	3	triplet
7	N	[He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	3/2	4	kvartet
8	O	[He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	1	3	triplet
9	F	[He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	1/2	2	dublet
10	Ne	[He]	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0	1	singlet



Spinová multiplicita

Z	prvek		3s	3p			Σm_s	M	stav
11	Na	[Ne]	↑				1/2	2	dublet
12	Mg	[Ne]	↑↓				0	1	singlet
13	Al	[Ne]	↑↓	↑			1/2	2	dublet
14	Si	[Ne]	↑↓	↑	↑		1	3	triplet
15	P	[Ne]	↑↓	↑	↑	↑	3/2	4	kvartet
16	S	[Ne]	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	triplet
17	Cl	[Ne]	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	dublet
18	Ar	[Ne]	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	1	singlet

