

Квантна механика и структура атома

Аутор:
Милан Миловановић
Факултет за физичку хемију

Садржај

1 Увод	1
2 Атом водоника	2
2.1 Квантни бројеви	4
2.2 Атомске орбитале	5
2.2.1 Математички изрази атомских орбитала	6
2.2.2 Облик и величина атомских орбитала	11
2.3 Енергетски нивои	14
3 Вишеелектронски атоми	15
3.1 Хартријеве орбитале и стања атома	15
3.2 Енергије орбитала	16
3.3 Електронске конфигурације	17
3.3.1 Елементи из четврте и виших периода	19
А Додатак	22
Литература	24

1 Увод

Атом представља фундаменталан (основни) концепт у хемији. На основу Радерфордових експеримената постављен је планетарни модел атома, при чему је интеракција између позитивно наелектрисаног језгра и негативно наелектрисаних електрона описана Кулоновом електростатичком силом. Овај модел атома тачно описује и предвиђа велики број експерименталних чињеница. Међутим и поред успеха, према законима физика у оквиру којих је откривен, планетарни атом не може постојати. Наиме, класична Њутнова механика каже да електрон који кружи око језгра има константно (угаоно) убрзање. Даље, на основу Максвелове теорије електромагнетизма, наелектрисање које се убрзано креће емитује зрачење. Стога, електрон би требало да у делићу секунде изгуби енергију и по спиралној путањи падне у језгро. Насупрот томе, знамо да су реални атоми стабилни. Стога, на основу слагања са експерименталним резултатима, можемо рећи да је физичка структура атома добро описана планетарним моделом, али проблем настаје када се овај модел анализира помоћу закона класичне физике - физичка слика атома је добра али су једначине погрешне. Била је потребна нова теорија са тачним једначинама. На сцену ступа квантна механика.

Шредингер је 1926. године постулирао (поставио без извођења) **Шредингерову једначину** - основну једначину квантне механике. У најсажетијем облику временски независна Шредингерова једначина је:

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

где је \hat{H} оператор укупне енергије који се зове Хамилтонијан,¹ E је укупна енергија, док је ψ таласна функција која описује стање система.² Израз за Хамилтонијан укључује кинетичку и потенцијалну енергију:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{U}.$$

У горњем изразу први члан се односи на кинетичку енергију и он је исти за све системе, док је \hat{U} карактеристика система. Код атома водоника, који се састоји од једног протона и једног електрона, потенцијална енергија потиче од њихове међусобне електростатичке Кулонове интеракције, и за њу користимо израз познат из класичне механике:

$$\hat{U} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r},$$

где је r растојање између протона и електрона. Сада, мењајући израз за \hat{H} , Шредингерову једначину за атом водоника можемо написати на следећи начин:³

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \psi_{n,l,m}(x, y, z) = E\psi_{n,l,m}(x, y, z). \quad (1)$$

¹Оператори делују на функцију и дају исту или нову функцију, нпр. оператори су изводи, множење са x , квадрирање, итд.

²Да, математичким функцијама су представљена стања физичких система - то је један од постулата квантне механике.

³Исправније је уместо масе електрона, m_e , користити редуковану масу система језгро-електрон, $\mu = m_e m_N / (m_e + m_N)$, где је m_N маса језгра; међутим μ и m_e се разликују за мање од 0,1 %.

За атом водоника, Шредингерову једначину је могуће егзактно (аналитички) решити. Решавањем се добијају изрази за таласне функције које описују стање електрона у атому водоника и енергије електрона које одговарају овим стањима. Скуп могућих вредности енергија представља **спектар атома водоника**. Егзактне једноелектронске таласне функције се називају **атомске орбитале**. Квадрати (тачније квадрати модула) таласних функција дају густину вероватноће налажења електрона у одређеној тачки простора. Множењем густине вероватноће са коначном запремином добијамо вероватноћу налажења електрона у тој запремини. Атомске орбитале водоника имају посебан значај, зато што су оне почетна тачка за апроксимативна (приближна) решења код сложенијих система.

За све остale атоме (чак и за атом хелијума), услед постојања међусобне интеракције електрона (којих има два или више), Шредингерову једначину није могуће егзактно решити. Тада, сваки електрон у вишеелектронском атому посматрамо као да се креће у ефективном пољу, које потиче од усредњене интеракције датог електрона са свим осталим електронима и језгром. На тај начин се добијају апроксимативне једноелектронске таласне функције које називамо **Хартријеве атомске орбитале**. Математички изрази Хартријевих орбитала су слични егзактним орбиталама атома водоника, међутим енергије и густине вероватноће су другачије. Иако су приближна решења, Хартријеве орбитале су веома корисне, и послужиће нам за објашњење многих особина атома, периодичне промене ових особина као и структуре периодног система елемената.

Комплетан математички поступак решавања Шредингерове једначине за атом водоника може се наћи у уџбенику Атомистика, и ми га овде нећемо понављати. Међутим, битно је научити како се користе формуле које представљају сва решења ове једначине, тј. сва могућа стања атома водоника за различите комбинације квантних бројева. Такође, важно је исправно тумачити појединачна решења, на основу њихових математичких израза и графичких приказа.

2 АТОМ ВОДОНИКА

Атом водоника (${}^1\text{H}$) је квантни систем састављен од једног протона и једног електрона. Њихово међусобно кретање можемо описати кретањем једне честице у систему центра масе, чија је редукована маса $\mu = m_p m_e / (m_p + m_e)$. Приликом квантно-механичког описа система, увек се полази од хамилтонијан тог система, који је за случај H атома већ дат у једначини (1):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}.$$

Приликом решавање Шредингерове једначине за атом водоника, она се најпре преводи из Декартових (x, y, z) у сферне координате (r, θ, ϕ) . Шредингерова једначина (1) у сферним координатама има облик:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = E_n \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi). \quad (2)$$

при чему \hat{L}^2 представља квадрат угаоног момента у сферним координатама:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Решавањем Шредингерове једначине (2) добијамо таласне функције $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$, које репрезентују (једноелектронска) стања атома водоника, и одговарајуће дискретне вредности енергија:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV.} \quad (3)$$

Својствене вредности оператора хамилтонијана \hat{H} (енергије), квадрата угаоног момента \hat{L}^2 и пројекције угаоног момента \hat{L}_z зависе од квантних бројева n, l и m , редом. Њих добијамо решавањем следећих својствених проблема (својствени проблем оператора \hat{H} , већ написана Шредингерова једначина, сада је приказан у сажетом облику):

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= E_n\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi), \\ \hat{L}^2\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= l(l+1)\hbar^2\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi), \\ \hat{L}_z\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) &= m\hbar\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi). \end{aligned}$$

Скуп вредности квантних бројева n, l и m једнозначно одређује стање атома водоника, и због тога се они наводе као ознаке у доњем десном индексу, $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$. Таласне функције атома водоника називају се још атомским орбиталама. Често се користе и следеће ознаке:

$$|1s\rangle = |\psi_{1,0,0}\rangle, |2s\rangle = |\psi_{2,0,0}\rangle, |2p_1\rangle = |\psi_{2,1,1}\rangle, |2p_0\rangle = |\psi_{2,1,0}\rangle, |2p_{-1}\rangle = |\psi_{2,1,-1}\rangle, \dots$$

Ознаке $s, p, d, f\dots$ одговарају вредностима орбитног квантног броја $l = 0, 1, 2, 3\dots$, редом (спектроскопска нотација). Испред њих се пише главни квантни број n , док се у доњем десном индексу додају (за $l \neq 0$) вредности орбитног магнетног квантног броја m .

На основу израза (3) видимо да енергија зависи само од главног квантног броја n . За дато n , сва стања која одговарају квантном броју $l = 0, 1, \dots, n-1$ су дегенерирана. Слично, за дате вредности n и l постоји $(2l+1)$ дегенериралих стања са $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. На тај начин се добија да је степен дегенерације n -тог нивоа, $g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$.

Све до сада написано важи и за системе који имају Z протона у језгру и један електрон (за атом водоника $Z = 1$), при чему је потребно у израз за Кулонову потенцијалну енергију уврстити наелектрисање језгра, тј. користити израз $-Ze^2/4\pi\epsilon_0$. Овакви системи се називају јони слични водонику или водоникоидни јони. Израз за енергију ових водонику сличних система је:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon)^2} \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (4)$$

2.1 Квантни бројеви

Број n је **главни квантни број**. Он може имати целобројне позитивне вредности и њиме се означавају (квантују) дозвољене вредности енергије. Енергетски нивои добијени на основу квантомеханичког разматрања се поклапају са нивоима које предвиђа Борова теорија заснована на класичној физици. Овде, међутим, квантација долази природно у самом поступку решавања Шредингерове једначине, из захтева да таласна функција мора бити непрекидна (јер електрони не могу нестајати у неким тачкама а другим се појављивати) и да у бесконачности за $r \rightarrow \infty$, функција ψ мора тежити нули, а не из постулата о дискретности угаоног момента.

Енергија јеноелектронског атома зависи само од n , јер потенцијална (Кулонова) енергија зависи само од радијалног растојања електрона од језгра. Међутим, Шредингерова једначина такође квантује и квадрат орбитног угаоног момента L^2 , као и његову пројекцију на z -осу, L_z . Квантација ових величина захтева два квантна броја. То су **орбитални квантни број**, l , који може имати вредности од 0 до $n - 1$ и **магнетни орбитални квантни број**, m , са вредностима од $-l$ до l . Дозвољене вредности квадрата орбитног угаоног момента и његове z пројекције су:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad l = 0, 1, \dots, n-1,$$
$$L_z = m\hbar \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l.$$

Сваки скуп (n, l, m) означава одређено квантно стање атома (тј. електрона у атому) у коме је енергија електрона једнака E_n , орбитни угаони момент једнак $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ и његова пројекција једнака $m\hbar$. За $n > 1$ више квантних стања (укупно n^2) одговара једном енергетском нивоу E_n . За ова стања кажемо да су дегенерирана. Уобичајено је да се за стања уводе ознаке $1s, 2s, 2p, \dots$, где број представља вредност главног квантног броја n , а слова се додељују на основу вредности квантног броја l : s за $l = 0$, p за $l = 1$, d за $l = 2$, f за $l = 3$, g за $l = 4$ итд; понекад се у субскрипту додаје вредност квантног броја m .

Показало се, међутим да је за потпуни опис стања електрона у атому потребно увести још два квантна броја. Наиме, као последица релативистичких ефеката, који нису укључени у Шредингерову једначину, уводи се величина која се зове спински угаони момент, и која описује спинска стања електрона. Дозвољене вредности квадрата спинског угаоног момента електрона и његове z пројекције су:

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 \quad s = 1/2$$
$$S_z = m_s\hbar \quad m_s = -s, -s+1, \dots, s = -1/2, 1/2$$

Дакле уводе се **спински квантни број**, s , који за електроне у свим стањима има исту вредност $1/2$ и **магнетни спински квантни број**, m_s који има вредности $1/2$ (спин горе, \uparrow) и $-1/2$ (спин доле, \downarrow). За практичну примену у хемији, најчешће јеово да се реши нерелативистичка Шредингерова једначина и затим да се сваком електрону припише квантни број $m_s = 1/2$ или $-1/2$.

Да закључимо, за опис стања електрона у атому водоника потребна су четири квантна броја (квантни број s се најчешће изоставља јер не прави разлику међу стањима):

- главни квантни број: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$,
- орбитални квантни број: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$,
- магнетни орбитални квантни број: $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$,
- магнетни спински квантни број: $m_s = 1/2, -1/2$.

Табела 1. Вредности квантних бројева код атома водоника, ознаке стања, број дегенерисаних стања и максималан број електрона на нивоима до $n = 3$

n	1	2				3																
l	0	0	1			0	1			2												
m	0	0	-1	0	+1	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2								
s	$\frac{1}{2}$																					
m_s	$\pm\frac{1}{2}$																					
	1s	2s	2p			3s	3p			3d												
број стања за свако l једнак је $2l + 1$																						
	1	1	3			1	3			5												
број стања за свако n једнак је n^2																						
	1	4			9																	
број електрона у нивоима за свако n једнак је $2n^2$																						
	2	8			18																	

2.2 Атомске орбитале

Решавањем Шредингерове једначине за Н атом добија се низ таласних функција, $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$, које описују стања Н атома. Да поновимо, таласне функције једноелектронског атома називају се атомским орбиталама. Дакле, орбитале нису делови простора у којима се електрон може наћи, нити путање електрона итд. Орбитале су математичке функције које описују стања електрона у атому.

Сама таласна функција нема физичког значаја и не може се мерити, али су у њој садржане све информације о систему које се могу добити. Према Борновом тумачењу, када се таласна функција $\psi_{n,l,m}$ помножи конјугованом комплексном функцијом $\psi_{n,l,m}^*$ добија се функција густине вероватноће налажења електрона $\psi_{n,l,m}^* \psi_{n,l,m}$. Густина вероватноће се може израчунати у задатој тачки простора, али да би се добила вероватноћа потребно је густину вероватноће помножити запремином.⁴ Тако, израз:

$$\psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi) \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) dV$$

представља вероватноћу налажења електрона унутар мале запремине dV која се налази око тачке (r, θ, ϕ) када се атом налази у стању (n, l, m) .

Да прецизирамо, када је стање електрона у атому (n, l, m) уобичајено је рећи да је електрон „у (n, l, m) орбитали“. Ово је краћи начин да се изнесе следећи прецизан или гломазан исказ: „када електрон има енергију, орбитни угаони момент

⁴Уочите аналогију са густином, ρ (или прецизније густином масе) и масом, $m = \rho \cdot V$.

и z компоненту орбитног угаоног момента који одговарају квантним бројевима n , l и m , густина вероватноће налажења електрона у тачки (r, θ, ϕ) је дата изразом $\psi_{n,l,m}^*(r, \theta, \phi)\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$. Не дозволите да вас скраћени исказ наведе на погрешан закључак да је орбитала „део простора“ унутар кога је електрон затворен.

2.2.1 Математички изрази атомских орбитала

Атомске орбитале, тј. просторна стања атома водоника и водоникоидних јона, представљају се у облику производа радијалне функције, $R_{n,l}(r)$, и сферних хармоника, $Y_l^m(\theta, \phi)$:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi). \quad (5)$$

Нормирани сферни хармоници се могу израчунати за различите вредности квантних бројева l и m помоћу следеће формуле:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta), \quad (6)$$

при чему је $\varepsilon = (-1)^m$ за $m > 0$ и $\varepsilon = 1$ за $m \leq 0$. Придужени Лежанрови полиноми, $P_l^m(x)$, су:

$$P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx} \right)^{|m|} P_l(x), \quad (7)$$

где су $P_l(x)$ Лежанрови полиноми:

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{dx} \right)^l (x^2 - 1)^l. \quad (8)$$

Приметимо да су сферни хармоници у општем случају комплексне функције; за вредности $m = 0$ су реални.

Нормирање радијалне таласне функције се могу израчунати на основу следеће релације:

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{Z}{na_0}r} \left(\frac{2Z}{na_0}r \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0}r \right), \quad (9)$$

где су $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ придужени Лагерови полиноми ($q = n+l$ и $s = 2l+1$):

$$L_q^s(x) \equiv (-1)^s \left(\frac{d}{dx} \right)^s L_q(x) \quad (10)$$

а $L_q(x)$ Лагерови полиноми степена q :

$$L_q(x) = e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x}x^q). \quad (11)$$

Ознака $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\frac{\hbar^2}{\mu} = 0.529 \text{ \AA}$ представља први Боров радијус.

Корисно је увести и радијалну дистрибуциону функцију, која је дефинисана следећим изразом:

$$D_{n,l}(r) = r^2 [R_{n,l}(r)]^2. \quad (12)$$

Она представља густину вероватноће да се електрон нађе у сферној љусци са унутрашњим радијусом r и спољашњим радијусом $r+dr$. Вероватноћа налажења електрона у овој љусци је $dP = D_{n,l}(r)dr$.

Задатак 1. Написати све (нормиране) сферне хармонике за $l = 0, 1$ и 2 .

Решење:

Искористимо најпре једнакост (8) за Лежанрове полиноме, затим једнакост (7) за придружене Лежанрове полиноме и на крају једначину (6) за нормиране сферне хармонике. Прва три Лежанрова полинома су:

$$\begin{aligned} P_0(x) &= \frac{1}{2^0 0!} \left(\frac{d}{dx} \right)^0 (x^2 - 1)^0 = 1, \\ P_1(x) &= \frac{1}{2^1 1!} \frac{d}{dx} (x^2 - 1)^1 = x, \\ P_2(x) &= \frac{1}{2^2 2!} \frac{d^2}{dx^2} (x^2 - 1)^2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1). \end{aligned}$$

Придруженi Лежанрови полиноми, када променљиву x заменимо са $\cos \theta$, су:

$$\begin{aligned} P_0^0(x) &= (1 - x^2)^0 \left(\frac{d}{dx} \right)^0 1 = 1 &\Rightarrow P_0^0(\cos \theta) = 1, \\ P_1^{\pm 1}(x) &= (1 - x^2)^{1/2} \frac{d}{dx} x = \sqrt{1 - x^2} &\Rightarrow P_1^{\pm 1}(\cos \theta) = \sin \theta, \\ P_1^0(x) &= (1 - x^2)^0 \left(\frac{d}{dx} \right)^0 x = x &\Rightarrow P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta, \\ P_2^{\pm 2}(x) &= (1 - x^2) \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = 3(1 - x^2) &\Rightarrow P_2^{\pm 2}(\cos \theta) = 3 \sin^2 \theta, \\ P_2^{\pm 1}(x) &= (1 - x^2)^{1/2} \frac{d}{dx} \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = 3x\sqrt{1 - x^2} &\Rightarrow P_2^{\pm 1}(\cos \theta) = 3 \cos \theta \sin \theta, \\ P_2^0(x) &= (1 - x^2)^0 \left(\frac{d}{dx} \right)^0 \frac{1}{2}(3x^2 - 1) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) &\Rightarrow P_2^0(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1). \end{aligned}$$

Нормирани сферни хармоници су:

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \sqrt{\frac{(2 \cdot 0 + 1)(0 - 0)!}{4\pi(0 + 0)!}} e^{i0\phi} P_0^0(\cos \theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{(2 \cdot 1 + 1)(1 - 1)!}{4\pi(1 + 1)!}} e^{\pm i\phi} P_1^{\pm 1}(\cos \theta) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}, \\ Y_1^0 &= \sqrt{\frac{(2 \cdot 1 + 1)(1 - 0)!}{4\pi(1 + 0)!}} e^{i0\phi} P_1^0(\cos \theta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \\ Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{(2 \cdot 2 + 1)(2 - 2)!}{4\pi(2 + 2)!}} e^{\pm 2i\phi} P_2^{\pm 2}(\cos \theta) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}, \\ Y_2^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{(2 \cdot 2 + 1)(2 - 1)!}{4\pi(2 + 1)!}} e^{\pm i\phi} P_2^{\pm 1}(\cos \theta) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \\ Y_2^0 &= \sqrt{\frac{(2 \cdot 2 + 1)(2 - 0)!}{4\pi(2 + 0)!}} e^{0i\phi} P_2^0(\cos \theta) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1). \end{aligned}$$

У табели испод представљени су сферни хармоници до $l = 2$:

l	m	Y_l^m
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	-1	$Y_1^{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}$
1	0	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	1	$Y_1^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi}$
2	-2	$Y_2^{-2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$
2	-1	$Y_2^{-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$
2	0	$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	1	$Y_2^1 = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$
2	2	$Y_2^2 = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$

Задатак 2. Написати све (нормиране) радијалне таласне функције за $n = 1, 2$ и 3 .

Решење:

Искористимо најпре једнакост (11) за Лагерове полиноме, затим једнакост (10) за придружене Лагерове полиноме и на крају једначину (9) за нормиране радијалне таласне функције. Како су највеће вредности $n = 3$ и $l = 2$, потребно је израчунати првих пет Лагерових полинома и одређене придружене Лагерове полиноме. Лагерови полиноми су:

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1 \\ L_1(x) &= -x + 1 \\ L_2(x) &= x^2 - 4x + 2 \\ L_3(x) &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \\ L_4(x) &= x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \\ L_5(x) &= -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120 \end{aligned}$$

Придружени Лагерови полиноми су:

n	l	$L_{n+l}^{2l+1}(x)$
1	0	$L_1^1(x) = 1$
2	0	$L_2^1(x) = -2x + 4$
2	1	$L_3^3(x) = 6$
3	0	$L_3^1(x) = 3x^2 - 18x + 18$
3	1	$L_4^3(x) = -24x + 96$
3	2	$L_5^5(x) = 24$

Одговарајуће радијалне таласне функције за атом водоника ($Z = 1$) су:

$$\begin{aligned}
 R_{1,0}(r) &= 2a_0^{-3/2} e^{-\frac{r}{a_0}} \\
 R_{2,0}(r) &= \frac{1}{\sqrt{2}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \\
 R_{2,1}(r) &= \frac{1}{\sqrt{24}} a_0^{-3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \\
 R_{3,0}(r) &= \frac{2}{\sqrt{27}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \\
 R_{3,1}(r) &= \frac{8}{27\sqrt{6}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \\
 R_{3,2}(r) &= \frac{4}{81\sqrt{30}} a_0^{-3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}}
 \end{aligned}$$

Задатак 3. Написати атомске орбитале код атома водоника за $n = 1, 2$ и 3 .

Решење:

Атомске орбитале, тј. таласне функције атома водоника добијају се множењем одговарајућих радијалних функција, $R_{n,l}(r)$, и сферних хармоника, $Y_l^m(\theta, \phi)$. Крајњи изрази за атомске орбитале до $n = 3$, ознаке и одговарајуће енергије су дате у Табели (2). Математичке изразе не треба памтити, међутим згодно је да уочимо облике математичких функција које се јављају у њима (експоненцијалне по r , периодичне по θ и ϕ), јер ће нам бити од користи код графичког приказивања и дискусије о облику и величини атомских орбитала. Приметите да се у табели не налазе p_x , p_y и p_z орбитале. Заправо, p_z је исто што и $\psi_{2,1,0}$ или p_0 , док се p_x и p_y добијају као следеће комбинације p_1 и p_{-1} орбитала:

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_{-1}) \quad p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (p_1 + p_{-1})$$

На овај начин се добијају реалне орбитале (истих енергија као почетне) дуж x , y и z осе:

$$p_x \sim \sin \theta \cos \phi \sim \frac{x}{r} \quad p_y \sim \sin \theta \sin \phi \sim \frac{y}{r} \quad p_z \sim \cos \theta \sim \frac{z}{r}$$

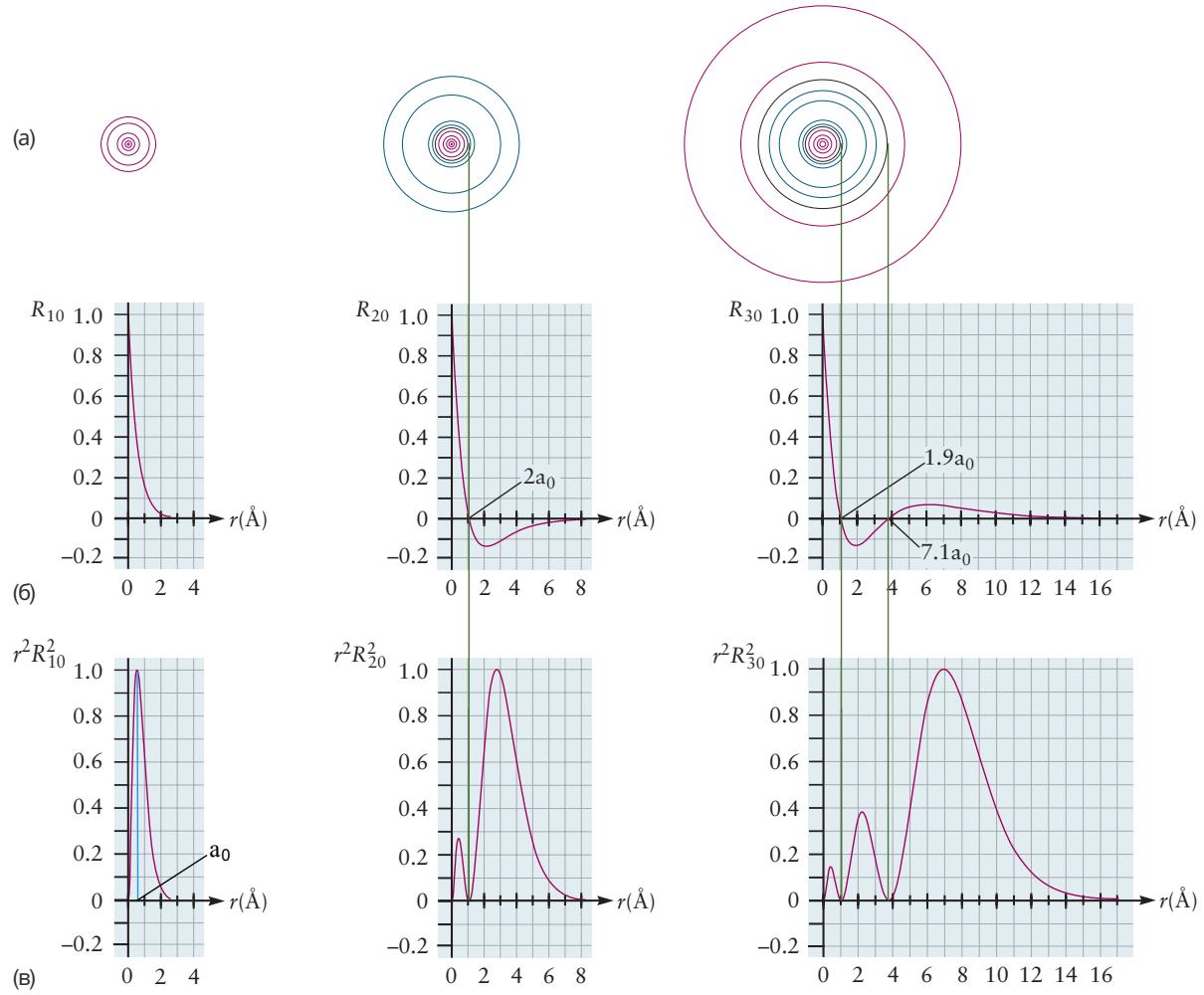
Табела 2. Атомске орбитале и одговарајуће енергије код атома водоника.

n	l	m	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$	Ознака	E_n
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$1s$	-13,6 eV
2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$2s$	-3,40 eV
2	1	-1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\phi}$	$2p_{-1}$	-3,40 eV
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$	$2p_0$	-3,40 eV
2	1	1	$-\frac{1}{8\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\phi}$	$2p_1$	-3,40 eV
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{27\pi}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$3s$	-1,51 eV
3	1	-1	$\frac{2}{27\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta e^{-i\phi}$	$3p_{-1}$	-1,51 eV
3	1	0	$\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \cos \theta$	$3p_0$	-1,51 eV
3	1	1	$-\frac{2}{27\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta e^{i\phi}$	$3p_1$	-1,51 eV
3	2	-2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}$	$3d_{-2}$	-1,51 eV
3	2	-1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}$	$3d_{-1}$	-1,51 eV
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$3d_0$	-1,51 eV
3	2	1	$-\frac{1}{81\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$	$3d_1$	-1,51 eV
3	2	2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} a_0^{-3/2} \frac{r^2}{a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$	$3d_2$	-1,51 eV

2.2.2 Облик и величина атомских орбитала

Величина и облик атомских орбитала водоника су значајне за хемију, јер омогућавају да се објасни настајање веза у молекулима и облик молекула (и то не само када учествују H атоми). О величини и облику орбитала се може дискутовати на основу графичке анализе њихових функција.

Јасно, није могуће једноставно графички представити вредност $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ орбитале у различитим тачкама (r, θ, ϕ) , пошто су све три просторне димензије потребне за дефинисање локације тачке и недостаје четврта димензија за представљање вредности функције. Ипак, постоји више начина да се орбитале графички прикажу.

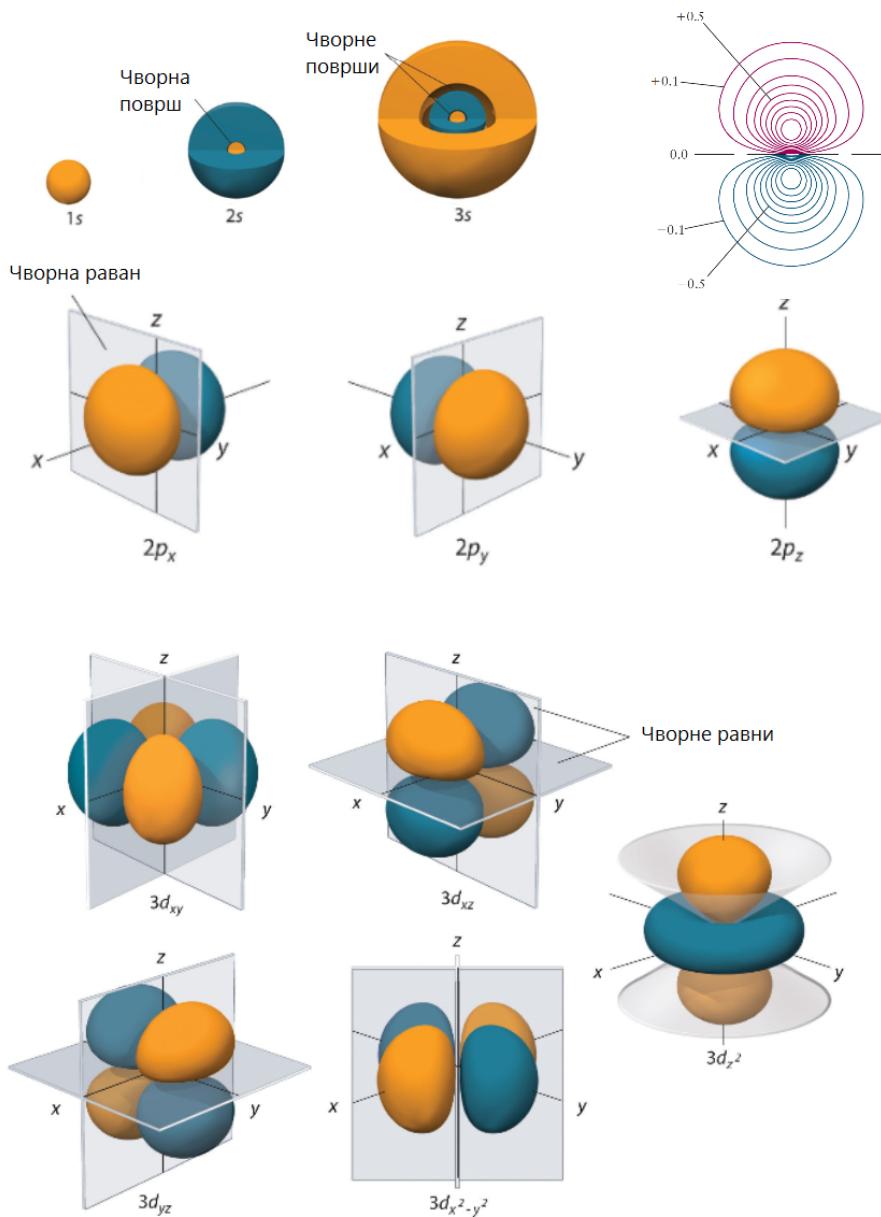


Слика 1. Различити графички прикази s орбитала (преузето из књиге [1]).

Узмимо пример ns орбитала, $n = 1, 2, 3, \dots$. Код њих је угаони део $Y_0^0(\theta, \phi)$ константан, и стога су све s орбитале сферносиметричне у односу на језгро. То значи да вредност s орбитала, па самим тим и вероватноћа налажења електрона у запремини око неке тачке у простору, зависи само од растојања од језgra, r , али не и од правца у простору. На слици 1(a), $1s$, $2s$ и $3s$ орбитале су представљене преко контурних дијаграма у xy равни. Контуре представљају скуп тачака за које таласна функција има константну вредност, и код s орбитала оне су кружнице. Највећа кружница одговара вредности ψ која је 5% у односу на максималну вредност, друга кружница спаја тачке у којима је вредност ψ 10% од максимума, даље у корацима од по 20%,

долази се до најмање кружница која одговара 90% вредности ψ у односу на максимум. Црвене контуре одговарају позитивној вредности ψ , а плаве негативној. Како не зависе од угла, када се контурни дијаграми s орбитала заротирају, добијају се концентричне сфере, које представљају скуп тачака (r, θ, ϕ) у којима таласна функција има константну вредност. Ове сфере се називају изоповрши.

Други начин представљања орбитала, преко зависности радијалног дела орбитала $R_{n,l}(r)$ од r , дат је на слици 1 (б). Ови графици приказују вредност таласне функције на одређеном растојању од језгра. Код $2s$ и $3s$ (и осталих ns , $n > 1$) орбитала постоје вредности r за које је ψ (па стога и $\psi^*\psi$) једнака 0. На слици су дате те вредностима у јединицама a_0 и повезане су са одговарајућим контурима (зелене боје). Сфере које одговарају овом полупречнику називају се чворне површи. Електрон се не може наћи у тачкама на тим сферама, јер је густина вероватноће налажења електрона, $\psi^*\psi$, једнака нули.



Слика 2. Графички прикази $1s$, $2s$, $3s$, $2p$ и $3d$ орбитала преко изоповрши.

Трећи начин представљања орбитала је преко графика радијалне дистрибуционе функције $D(r) = r^2 [R_{n,l}(r)]^2$. Производ $D(r)dr$ представља вероватноћу налажења електрона у танкој сферној љусци дебљине dr , која се налази на растојању r од језгра. На слици 1 в) видимо да радијална дистрибуциона функција има малу вредност близу језгра, где је r^2 мало, и достиже максималну вредност за одређено растојање од језгра. То растојање представља највероватније растојање електрона од језгра. Уочите да је за $1s$ орбиталу, која одговара стању најниže енергије атома водоника, највероватније растојање једнако првом Боровом радијусу, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, тј. радијусу прве орбите по Боровој теорији. Међутим, квантномеханички опис је сасвим другачији, не постоје орбите или кружнице по којима се електрони крећу, већ само густине вероватноће налажења електрона у тим тачкама простора.

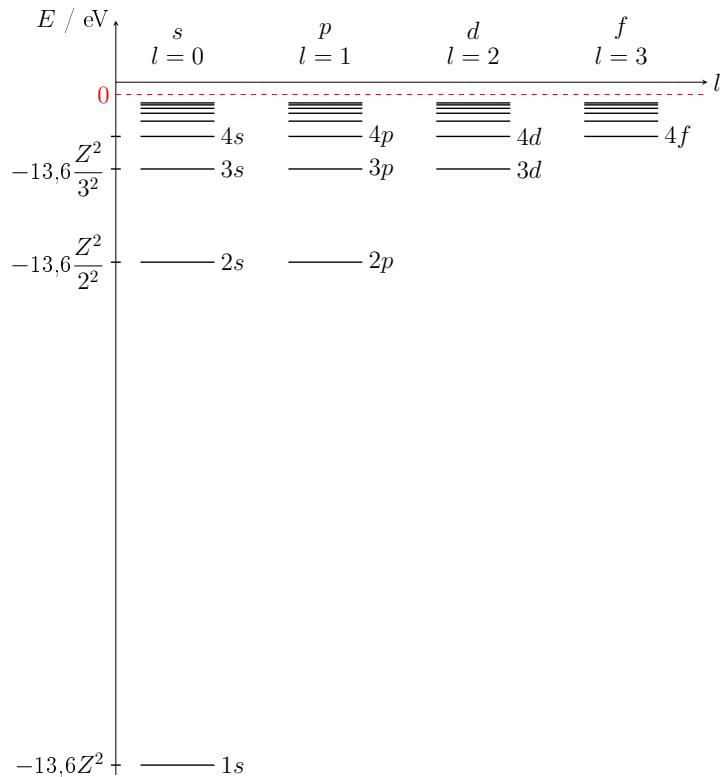
Коначно, долазимо до графичког приказа орбитала (слика 2) који се најчешће среће у уџбеницима. Шта представља површ неке орбитале и како се добија? То је већ поменута изоповрш, тј. скуп тачка у којима ψ па самим тим и густина вероватноће $\psi^*\psi$ имају константну вредности, и која обухвата простор у коме је вероватноћа налажења електрона, који се налази у датој орбитали, типично 0,95 или 0,99. Ова површ се може добити ротирањем неке од контура (слика 2 (а) за $1s$, $2s$ и $3s$ орбитале или слика 2 за $2p_z$ орбиталу). Код s орбитала ове изоповрши су сфере, с тим што су на слици 2 за $2s$ и $3s$ дате отворене сфере како би се истакло да унутар њих постоје и чворне површи где се електрон не може наћи. Код p , d и осталих орбитала са $l > 0$, где постоји зависност од угла, добијају се сложеније просторне површи. Ове површи за $2p$ и $3d$ орбитала су дате на слици 2, где су приказане и њихове чворне равни. Остале орбитале, могу се наћи на страници <https://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>. Иако овакве представе орбитала добро приказују облик и величину орбитала, треба имати на уму, да оне потпуно занемарају структуру орбитала испод представљене изоповрши, нарочито максимуме густине вероватноће.

На крају ћемо објаснити шта подразумевамо под величином орбитала. Строго говорећи, таласна функција електрона у атому протеже се до бесконачности (експоненцијално опадајућа функција по r), тако да и сам атом нема границе. Међутим, као величину орбитале практично можемо узети изоповрши, о којима смо говорили у претходном пасусу, дакле оне које обухватају простор у коме имамо одређену вероватноћу налажења електрона (најчешће 0,90 - 0,99). На пример, у случају $1s$ орбитале у сferи радијуса $4a_0$ вероватноћа налажења електрона је 0,99. Наравно, максималну вероватноћу од 1, добили бисмо за сферу бесконачног радијуса, тј. када обухватимо цео простор, али практично већ на растојању од језгра већем од $4a_0$ електрон је мало вероватно наћи. Даље, очигледно је да је одговарајућа сфера за $2s$ већа у односу на $1s$ орбиталу, а за $3s$ орбиталу још већа, па закључујемо да величина орбитала расте са главним квантним бројем n .

За други критеријум величине орбитале може се узети највероватније растојање електрона у тој орбитали од језгра, што заправо представља максимум радијалне дистрибуционе функције. На основу графика са слике 1 (в), видимо да се ово растојање такође повећава са квантним бројем n . Поред тога, када је електрон у s орбитали ($l = 0$), постоји коначна вероватноћа налажења електрона у језгру, док је за остале орбитале ($l > 0$) ова вероватноћа нула. Физички, када је угаони момент електрона различит од нуле они се крећу око језгра и не могу прићи језгру дуж радијалног правца. Ова способност електрона у s орбиталама да се могу наћи близу језгру, има важан утицај на структуру вишеелектронских атома и молекула.

2.3 Енергетски нивои

На слици 3 приказана је шема енергетских нивоа атома водоника. Енергије су израчунате на основу једначине (1). Нивои су сврстани у колоне по вредностима l и поређани по растућим вредностима главног квантног броја n , почевши од $n = l + 1$. Видимо да се енергетска разлика између нивоа брзо смањује. Када $n \rightarrow \infty$ нивои се нагомилавају испод вредности $E = 0$, која представља границу континуума (испредијана линија на слици). За енергије $E > 0$ електрон више није у везаном стању у атому водоника (протон и електрон су раздвојени) и има континуалан спектар, тј. може поседовати било коју вредност енергије. У том случају кажемо да је дошло до јонизације атoma, а енергија коју је потребно довести атому да би га јонизовали назива се енергија јонизације, E_{ion} . Стање најниже енергије за $n = 1$ је основно стање.



Слика 3. Енергетски нивои атoma водоника и водоникоидних јона на основу једначине (1).

Размотримо шта се догађа са електроном у атому водоника када атом добија енергију. На почетку, електрон је на нивоу најниже енергије, у основном стању које је описано са четири квантна броја $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = +1/2$ или $-1/2$ (оба спинска стања су дозвољена). Такође, можемо рећи да је у $1s$ орбитали, јединој орбитали са том енергијом. Када атом добије доволно енергије (рецимо апсорбовањем фотона), електрон прелази на виши, $n = 2$ енергетски ниво, и може се наћи у некој од четири орбитале ($2s$ и три $2p$) које одговарају овом нивоу и све имају једнаку енергију. Уколико атом добије још више енергије и електрон достигне $n = 3$ ниво, тада може заузети било коју од девет орбитала ($3s$, три $3p$ и пет $3d$). Затим са још већом енергијом електрон прелази на неку од 16 орбитала ($4s$, три $4p$, пет $4d$ и седам $4f$) $n = 4$ нивоа, итд. На крају уколико добије енергију једнаку E_{ion} или већу, електрон има доволно енергије да савлада привлачну силу језгра, и напушта атом. За основно стање атoma водоника енергија јонизације је $E_{ion} = E_\infty - E_1 = 13.6$ eV.

3 Вишеелектронски атоми

Шредингерова једначина за атом хелијума, атом са два електрона, има облик:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_2} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi = E\Psi$$

где је $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$, $i = 1, 2$. Таласна функција атома хелијума зависи од шест променљивих $\Psi \equiv \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$. Што се тиче хамилтонијана, прва два члана у загради се односе на први електрон, а трећи и четврти члан на други електрон. Они су исти као код водониковог атoma, и уколико не би било петог члана, атом хелијума бисмо једноставно могли посматрати као два спојена атома водоника. Међутим, пети члан, који се односи на Кулонову интеракцију два електрона, зависи од тренутног растојања међу електронима, r_{12} , и доноси основну разлику вишеелектронских у односу на једноелектронске атоме и јоне. Услед постојања ове интеракције, Шредингерову једначину за вишеелектронске атоме није могуће егзактно решити.

Најгрубља апроксимација коју можемо узети је да потпуно занемаримо овај члан, међутим већ код Нe атoma то уноси грешку од око 30% за енергије. У сврху решавања овог проблема развијено је више приближних метода, заснованих на различитим апроксимацијама. У наставку текста, у најкраћим цртама биће описана Хартријев метод, која је посебно погодна за примену у хемији. Она представља почетну тачку за тачније али компликованије методе.

3.1 Хартријеве орбитале и стања атома

Хартријев метод у односу на полазну егзактну Шредингерову једначину, уводи следећу апроксимацију: сваки електрон се креће у усредњеном ефективном пољу језgra и осталих електрона; ово поље је сферно симетрично и зависи само до положаја (r_i) i -тог електрона на који делује. Применом Хартријевог метода добијају се апроксимативне једноелектронске таласне функције, тј. Хартријеве орбитале $\phi_\alpha(r_i)$ и одговарајуће енергије ε_α .

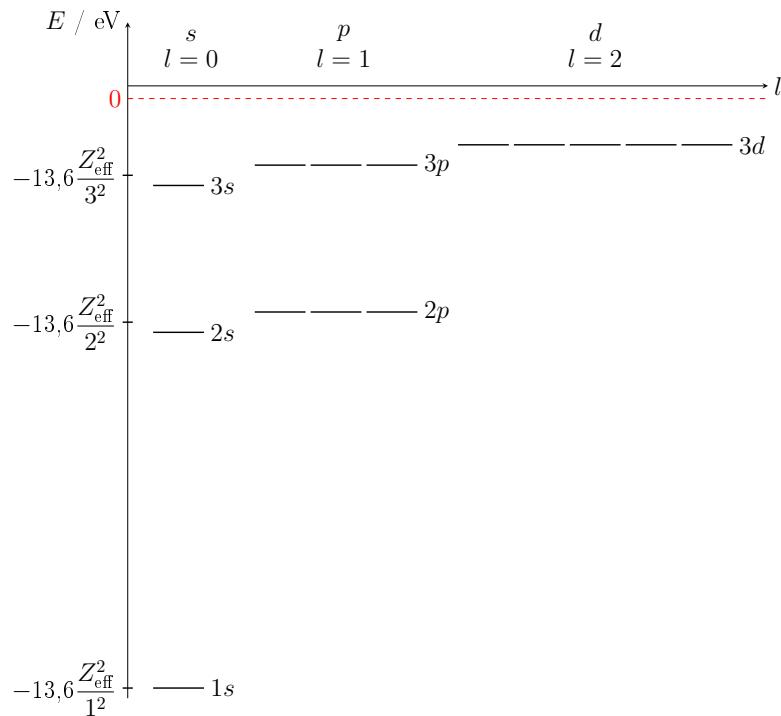
Под овим претпоставкама, сваки електрон се заправо креће као независна честица описана једноелектронском таласном функцијом. Укупна таласна функција, која представља стање вишеелектронског атoma, добија се као производ ових једноелектронских орбитала. На пример, таласна функција атoma литијум (${}_3\text{Li}$) има следећи облик $\psi(\text{Li}) = \phi_\alpha(r_1)\phi_\beta(r_2)\phi_\gamma(r_3)$. Овакав производ представља **орбиталну апроксимацију** код атoma. Електронска структура неутралног атoma, са атомским бројем Z , добија се смештањем Z електрона у ове орбитале на основу одређених правила (која ћемо навести испод).

Хартријеве орбитале умногоме подсећају на атомске орбитале атoma водоника. Њихова угаона зависност је иста као код водоникових орбитала, па се квантни бројеви l и m могу придржити свакој Хартријевој орбитали. Радијална зависност орбитала вишеелектронских атома се разликује у односу на једноелектронске атоме зато што се и ефективно поље разликује од Кулоновог поља, али квантни број n остаје добро дефинисан. Квантни бројеви (n, l, m) описују просторна стања електрона, и у сваком од ових стања, спинско стање електрона може бити $m_s = 1/2$ или $m_s = -1/2$.

Дакле, за опис стања електрона у вишеелектронским атомима, као и код водоника, потребна су четири квантна броја (n, l, m, m_s). Могуће вредности квантних бројева већ су дати у табели 1; исти је број стања за свако n и l , као и максималан број електрона за свако n ; користе се и исте ознаке ($1s, 2s, 2p, 3d$, итд.). За орбитале са истим n и електроне који их попуњавају кажемо да припадају истој љусци. У оквиру љуске, орбитале и електрони са истим квантним бројем l припадају одговарајућој подљусци.

3.2 Енергије орбитала

Распоред енергетских нивоа код вишеелектронских атома приказан је на слици 4. У односу на распоред нивоа код атома водоника (слика 3) могу се уочити две основне разлике. Прво, као последица већег наелектрисања језгра $Z > 1$, вредности енергија су ниже у односу на H атом. Друго, енергије орбитала зависе од квантног броја l (поред зависности од n), тако да s, p, d , итд. орбитале у истој љусци немају исту енергију.

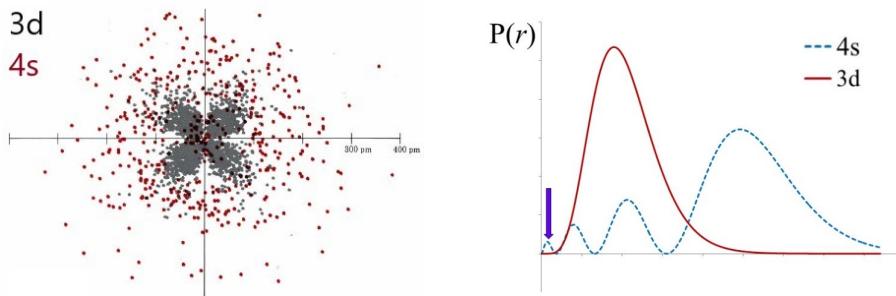


Слика 4. Енергетски нивои атома код вишеелектронских атома.

Оба ефекта се могу квалитативно објаснити увођењем **ефективног наелектрисања језгра** Z_{eff} уместо Z у једначину (1). Посматрајмо један електрон у атому. Остали електрони који су ближе језгру, заклањају језгро од овог електрона, и смањују наелектрисање језгра (од Z до Z_{eff}) које осећа овај електрон. За неутрални атом, Z_{eff} има вредности од максимално Z , за најближе електроне када нема заклањања, до минимално 1, када је присутно потпуно заклањање језгра од стране преостала $Z - 1$ електрона. Даље, зависност енергије од l (поред зависности од n) може се објаснити различитим степеном заклањања у различитим подљускама. Већ смо поменули да електрони у s орбиталама могу више да пенетрирају кроз унутрашње љуске и да се могу наћи ближе језгру, у односу на електроне у p и d орбиталама.

Последично, заклањање је најмање, Z_{eff} највеће и енергија најнижа за електроне у s орбиталама. Прорачуни показују да је редослед енергија Хартријевих орбитала у истој љусци $\varepsilon_{ns} < \varepsilon_{np} < \varepsilon_{nd} < \dots$. Ефекат заклањања може бити велики, тако на пример један електрон у $4s$ орбитали може имати знатно мању енергију него у $4p$ или $4d$ орбитали; може се чак догодити да има енергију мању и од електрона у $3d$ орбитали истог атома. Све то зависи од броја електрона у атому.

Као пример, на Слици 5 је представљена расподела вероватноће налажења електрона у $4s$ и $3d$ орбиталама у атому ванадијума. Иако се електрон у $4s$ орбитали у просеку налази даље од језгра него у $3d$ орбитали, мали део расподеле вероватноће за $4s$ орбиталу се налази веома близу језгра (црвене тачкице близу координатног почетка на слици лево и брг означен плавом стрелицом на слици десно). Када је тако близу језгру на електрон делује јака привлачна сила (у случају ванадијума она потиче од 23 протона), што има за последицу снижавање енергије електрона у $4s$ у односу на $3d$ орбиталу.



Слика 5. Расподела вероватноће налажења електрона у $4s$ и $3d$ орбиталама[2]

3.3 Електронске конфигурације

Сада ћемо поново написати укупну таласну функција атома литијума (уз скраћену ознаке за положаје електрона $r_i = i$, тј. $r_1 = 1$, $r_2 = 2$ и $r_3 = 3$):

$$\begin{aligned}\psi(\text{Li}) &= \phi_\alpha(1)\phi_\beta(2)\phi_\gamma(3) = \\ &= \phi_{n=1,l=0,m=0,m_s=1/2}(1)\phi_{n=1,l=0,m=0,m_s=-1/2}(2)\phi_{n=2,l=0,m=0,m_s=\pm 1/2}(3) = \\ &= 1s(1)1s(2)2s(3)\end{aligned}$$

Ознаке орбитала α, β, γ замењене су ознакама помоћу квантних бројева (n, l, m, m_s) и затим скраћеним ознакама. Уобичајени скраћени запис стања вишеелектронских атома, где се број електрона у истој орбитали наводи као суперскрипт код ознаке те орбитале, је:

$$\psi(\text{Li}) = 1s^22s^1$$

Последњи запис познат је као **електронска конфигурација** атома литијума.

Избор и редослед орбитала при писању електронских конфигурација вишеелектронских атома одређује се на основу следећих правила:

1. Принцип минимума енергије: за основно стање атома са атомским бројем Z , Хартријеве орбитале се ређају по растућим енергијама, и додаје се по један електрон, почевши од орбитале са најнижом енергијом, све док се свих Z електрона не смести у орбитале. Укупна енергија стања атома се добија као збир енергија попуњених орбитала.

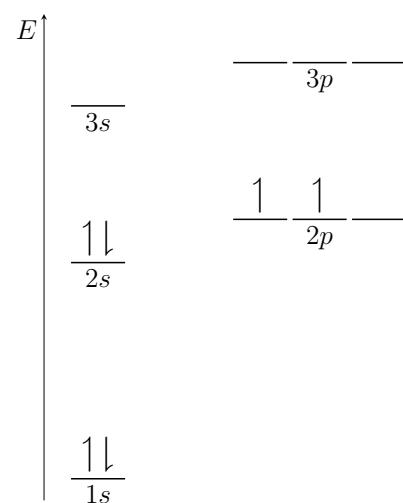
- Паулијев принцип искључења: два електрона у атому не могу имати иста сва четири квантна броја (n, l, m, m_s). Еквивалентан израз је да свака Хартријева атомска орбитала (описана са три квантна броја n, l и m) може садржати максимално два електрона, и то један са спином горе, $m_s = 1/2$, и други са спином доле, $m_s = -1/2$.
- Хундово правило: када се електрони додају у орбитале исте енергије, најпре се по један електрон распоређује у сваку од орбитала, па се онда додају други. Другим речима, што више неспарених електрона. Додатно, енергетски најповољнија конфигурација је она са паралелним спиновима.

Да закључимо, електронске конфигурације представљају стања вишеелектронских атома у орбиталној апроксимацији. У овој апроксимацији електрони се посматрају као независне честица. Њихова просторна стања су описана Хартријевим орбиталама, које се означавају исто као орбитале атома водоника, помоћу квантних бројева (n, l, m) или помоћу ознака $1s, 2s, 2p, 3d$, итд. Уз то, за потпуни опис стања електрона користи се и магнетни спински квантни број m_s . Укупно стање атома добија се као производ попуњених Хартријевих орбитала. При писању електронских конфигурација поштује се принцип минимума енергије, Паулијев принцип искључења и Хундово правило.

Од водоника до аргона - елементи из прве три периода

Орбитала најниже енергије је $1s$ орбитала. За водоников атом основно стање је $1s^1$. Основно стање атома хелијума се представља електронском конфигурацијом $1s^2$. Трећи електрон не можемо сместити у $1s$ орбиталу због Паулијевог принципа. Следећа орбитала по енергији је $2s$ орбитала, па је електронска конфигурација основног стања литијума $1s^2 2s^1$. Прво побуђено стање атома литијума се добија када трећи електрон уместо у $2s$ орбиталу сместимо у следећу орбиталу, и то би било $1s^2 2p^1$. Можемо написати и остала побуђена стања смештајући електроне у орбитале више енергије (нпр. $1s^2 3s^1, 1s^2 2s^2, 1s^2 3d^1$, итд.). Када није наглашено другачије, електронске конфигурације се односе на основно стање атома.

Даље, за берилијум електронска конфигурација је $1s^2 2s^2$. Код бора почиње да се попуњава $2p$ орбитала. Његова конфигурација је $1s^2 2s^2 2p^1$, при чему се пети електрон може наћи у било којој од три $2p$ орбитале, $2p_x, 2p_y$ или $2p_z$, јер оне имају исту енергију. Код следећег елемента, угљеника, поставља се питање да ли ће шести електрон бити смештен у исту $2p$, рецимо $2p_x$, као први или у другу, рецимо $2p_y$ или $2p_z$, орбиталу. На основу Хундловог правила знамо да се електрони смештају у различите орбитале. Дакле, конфигурација основног стања атома С је $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, или $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_z^1$ или $1s^2 2s^2 2p_y^1 2p_z^1$, пошто су све три $2p$ орбитале еквивалентне. Најчешће користимо скраћени запис $1s^2 2s^2 2p^2$. Електронске конфигурације се сликовито могу приказати као на слици 6. Стрелице на горе и доле изнад ознака орбитала представљају електроне са квантним бројем $m_s = 1/2$ и $m_s = -1/2$. Даље од азота до неона електрони попуњавају $2p$ орбиталу.



Слика 6. Електронска конфигурација атома угљеника.

У трећој периоди, од натријума до аргона, ситуација је као у другој периоди, с тим што електрони попуњавају орбитале са $n = 3$, најпре $3s$ па $3p$. Када број електрона у атому прелази 10, честа је пракса да се експлицитно пишу само електрони које треба додати на конфигурацију претходног племенитог гаса, при чему се испред у загради наводи симбол племенитог гаса. На пример, за фосфор електронску конфигурацију можемо писати као $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ или краће $[Ne]3s^2 3p^3$. Електронске конфигурације елемената из прве три периде су:

H								He
								$1s^2$
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
$[Ne]3s^1$	$[Ne]3s^2$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ne]3s^2 3p^3$	$[Ne]3s^2 3p^4$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ne]3s^2 3p^6$	

3.3.1 Елементи из четврте и виших периде

Након што су $3p$ орбитале попуњене са шест електрона, природно би било да почне попуњавање $3d$ подљуске. Међутим, прецизни теоријски прорачуни за елементе са редним бројем 19 (K) до 30 (Zn), предвиђају да су ε_{3d} и ε_{4s} енергије јако близке, што захтева посебну пажњу при писању стања ових атома. Најпре ћемо навести електронске конфигурације свих елемената из четврте периде, а потом и кратку дискусију. Електронске конфигурације су (ради прегледности изостављен је симбол $[Ar]$ испред сваке конфигурације):

K	Ca								
$4s^1$	$4s^2$								
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Ga	Ge	As	Se	Br			Kr		
$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$				

Дискусија. За K и Ca прорачуни предвиђају да је $\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d}$, па на основу принципа минимума енергије следи да се код ових атома најпре попуњава $4s$ орбитала. Експериментална спектроскопска мерења потврђују ово теоријско предвиђање, и за основно стање калијума се добија $[Ar]3d^0 4s^1 = [Ar]4s^1$, а калцијума $[Ar]3d^0 4s^2 = [Ar]4s^2$.

Почевши од Sc па надаље, прорачуни предвиђају да је $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$. Попуњавање прво $3d$ орбитале дало би конфигурације $[Ar]3d^3 4s^0$ за Sc, $[Ar]3d^4 4s^0$ за Ti, $[Ar]3d^5 4s^0$ за V и тако редом све до $[Ar]3d^{10} 4s^0$ за Ni. Међутим, ове конфигурације нису у сагласности са многим оптичким, магнетним и хемијским особинама ових елемената, па је јасно да се још неки енергетски доприноси, поред енергија орбитала, морају узети у обзир приликом писања електронских конфигурација. Друга могућа конфигурацију за Sc је $[Ar]3d^1 4s^2$. Потребно је упоредити енергију атома у овом стању и у претходно претпостављеном $[Ar]3d^3 4s^0$. У ту сврху на збир енергија попуњених једноелектронских орбитала морамо додати и енергију електростатичког одбијања

између електрона. Услед пенетрације кроз унутрашње љуске, електрони у $4s$ орбитали имају више простора у односу на компактнију $3d$ орбиталу (погледати слику 5). Енергија одбијања два електрона у $3d$ у односу на $4s$ орбиталу превазилази разлику у њиховим енергијама ($\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$). Као резултат, конфигурација $[Ar]3d^14s^2$ има нижу енергију, и она представља основно стање Sc. Слично разматрање, минималне енергије атома као целине, предвиђа електронске конфигурације $[Ar]3d^24s^2$ за Ti до $[Ar]3d^{10}4s^2$ за Zn, које су у складу са експерименталним чињеницама. Уочите, да је у свим случајевима када су попуњена обе, $3d$ и $4s$ орбитале, исправно писати прво $3d$ па онда $4s$ орбиталу, јер $3d$ орбитала има нижу енергију.

Ипак, експерименти показују да се хром и бакар не уклапају у овај образац. У свом основном стању хром има конфигурацију $3d^54s^1$ (не $3d^44s^2$), и бакар $3d^{10}4s^1$ (не $3d^94s^2$). Слични изузетици се могу наћи и у петој периоди. На пример, конфигурација основног стања рутеријума је $[Kr]4d^75s^1$ (не $[Kr]4d^65s^2$). У шестој периоди, са лантоидима почиње попуњавање $4f$ орбитале. Електронске конфигурације одређене на основу прорачуна и експеримената, могу се углавном добити претпостављајући следећи редослед попуњавања орбитала $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$. Међутим, енергије $4f$, $5d$ и $6s$ орбитала су јако близке код елемената шесте периода, тако да постоји дosta изузетака од овог „стандартног“ редоследа попуњавања орбитала. Слична је ситуација и у седмој периоди. Испод су дате електронске конфигурације прелазних метала из шесте и седме периода (ради прегледности изостављени су симболи [Kr] у 6. периоди и [Xe] $4f^{14}$ у 7. периоди, осим код La који нема f електроне):

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$4d^15s^2$	$4d^25s^2$	$4d^45s^1$	$4d^55s^1$	$4d^55s^2$	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10}5s^1$	$4d^{10}5s^2$
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$5d^16s^2$	$5d^26s^2$	$5d^36s^2$	$5d^45s^2$	$5d^56s^2$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$	$5d^{10}6s^1$	$5d^{10}6s^2$

Треба напоменути да су сва поменута одступања од правила, само условно изузетици, јер је у сваком случају испуњен принцип минимума енергије. У неким атомима су један или два електрона смештени у орбиталу више енергије (нпр. $4s$ уместо у $3d$) да би се смањило њихово електростатичко одбијање, док у другим атомима то није случај. Треба напоменути да, поред описаних, постоје додатни доприноси енергији, попут компликоване међусобне интеракције електрона, као и зависност интеракције језгра и електрона од наелектрисања језгра. Све те интеракције одређују основно стање атома. У ситуацијама када су разлике у енергијама орбитала мале, апроксимација независних електрона више не важи, и електронска конфигурација основног стања се може одредити само посматрајући атом у целини, тј. све електроне у атому заједно. Чињеница је, дакле, да не постоји једноставно квалитативно правило за попуњавање орбитала, упркос субјективној жељи (и предавача и студената) да ствари буду правилне и једноставне.

Закључак: Електрони у атому не бирају у коју ће орбиталу бити смештени, нити се експериментално може измерити да се електрон налази у некој од орбитала, јер је орбитала теоријски појам. Електронска структура атома је последица свих интеракција у њему. Највећи допринос даје Кулонова интеракција, али она није једина. Оно што се експериментално може мерити је, на пример, енергија коју је потребно довести сваком од електрона да би напустио атом. На тај начин се добија

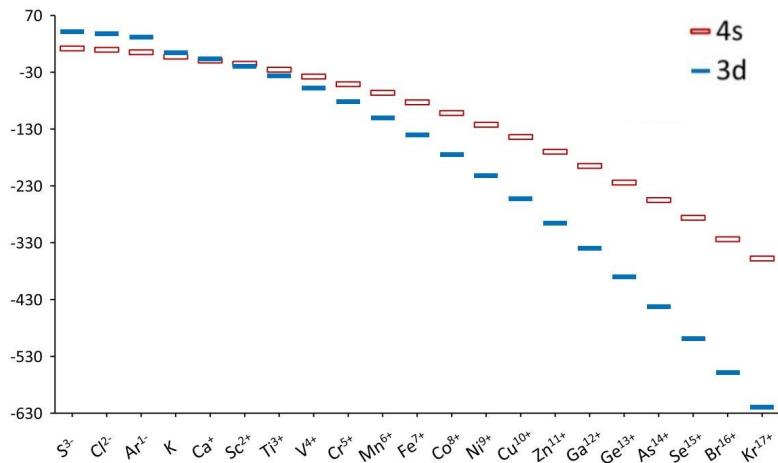
(фотоелектронски) спектар са пиковима на одређеним енергијама. Задатак теорије је да објасни овај спектар. Примена Хартријевог метода води једноставном моделу, чији се резултати сажето приказују у виду електронских конфигурација, и помоћу кога се може објаснити експериментални спектар. Енергије Хартријевих орбитала се у доброј мери слажу са енергијама на којима се јављају пикови. Поред тога, на основу овог модела лако можемо објаснити и предвидети бројне особине атома. То су разлози због којих се Хартријев метод користи.

Наравно постоје прецизнији теоријски методи за опис електронске структуре атома, али њихова примена је компликованија и захтева више рачунарског времена. Поред тога, и сама интерпретација резултата није тако једноставна и интуитивна као код Хартријевог метода.

A Додатак

Компјутерски експеримент 1. У раду [3] израчунате су енергије атома из четврте периоде, почевши од језгра без електрона, додајући електрон по електрон, док се не добије неутралан атом. Табела 3 је добијена на основу ових резултата. Израчунавања показују да првих 18 електрона попуњава $1s$, $2s$, $3s$ и $3p$ подљуске у свим атомима. Разлика настаје при додавању 19. електрона око језгра. У случају К и Са овај електрон окупира $4s$ орбиталу, док код осталих атома он окупира $3d$ орбиталу. Следећи, 20. електрон у атомима Са и Sc попуњава $4s$ орбиталу, а код осталих $3d$ орбиталу, итд. Видимо да код Sc само један електрон попуњава $3d$ орбиталу, а последња два електрона одлазе у $4s$ орбиталу. Слична ситуација са два последња електрона је и код осталих атома четврте периоде до Zn, уз изузетке Cr и Cu, где само један електрон одлази у $4s$ орбиталу. Почевши од Ga електрони попуњавају $4p$ орбиталу.

Компјутерски експеримент 2. У истом раду[3] израчунате су енергије атома и јона који имају укупно 19 електрона. Добијен је график на слици 7, на основу кога се може видети у коју орбиталу се смешта 19. електрон. Код анјона S^{3-} , Cl^{3-} , Ar^{3-} , атома К и катјона Са, последњи 19. електрон одлази у $4s$ орбиталу, па је њихова конфигурација $4s^13d^0$. Код осталих M^{n+} катјона из четврте периоде који имају 19 електрона, последњи електрон окупира $3d$ орбиталу, и они имају конфигурацију $3d^14s^0$. Заправо, до четврте периоде, и у прве две групе ове периоде, код свих атома и јона који имају 19 електрона $4s$ орбитала је стабилнија (има нижу енергију) од $3d$ орбитале. Почевши од Sc^{2+} , $3d$ орбитала има нижу енергију од $4s$, и како се иде даље удеосно енергетска разлика расте. На пример код Kr^{17+} , $3d$ орбитала је за око 260 eV стабилнија од $4s$, па код овог јона 19. електрон увек попуњава $3d$ пре $4s$ орбитале.



Слика 7. Релативне енергије у eV $3d$ и $4s$ орбитала у изабраним атомима и јонима.

Резултати ових експеримената су у складу са горе изнетим закључцима: орбитале се попуњавају редом по енергијама, у четвртој периди најпре $3d$ па $4s$ (у прве две групе обрнутим редоследом). Међутим уколико је енергија одбијања електрона значајна, конфигурације основног стања атома се не могу предвидети само на основу енергија орбитала. У неким случајевима, иако електрон попуњава орбиталу више енергије, енергија целог атома је мања него да попуњава орбиталу ниже енергије. Тако, $3d^{n-m}4s^m$ електронска конфигурација може бити стабилнија од $3d^n$ конфигурације иако је $4s$ орбитала мање стабилна од $3d$.

Табела 3. Електронске конфигурације атома/јона добијене додавањем n електрона на конфигурацију аргона ($1s^22s^22s^63s^23p^6$) око језгра атома из 4. периде.

N	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$
19	$4s^1$	$4s^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$	$3d^1$
20		$4s^2$	$3d^14s^1$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$	$3d^2$
21			$3d^14s^2$	$3d^24s^1$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^4$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$	$3d^3$
22				$3d^24s^2$	$3d^34s^1$	$3d^4$							
23					$3d^34s^2$	$3d^5$							
24						$3d^54s^1$	$3d^54s^1$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$	$3d^6$
25							$3d^54s^2$	$3d^64s^1$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$	$3d^7$
26								$3d^64s^2$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$	$3d^8$
27									$3d^74s^2$	$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$	$3d^9$
28										$3d^84s^2$	$3d^{10}$	$3d^{10}$	$3d^{10}$
29											$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^1$
30											$3d^{10}4s^2$	$3d^{10}4s^2$	
31												$3d^{10}4s^24p^1$	

Литература

- [1] D. Oxtoby, H. Gillis, A. Campion, *Principles of Modern Chemistry*, Available Titles OWL Series. Cengage Learning, 2007.
- [2] Xavier Prat-Resina Tim Wendorff Ed Vitz John W. Moore, Justin Shorb, Adam Hahn, Electron configurations and the periodic table, jul 19 2021, [Online; accessed 2021-10-18].
- [3] Sadegh Salehzadeh, Farahnaz Maleki, The 4s and 3d subshells: Which one fills first in progressing through the periodic table and which one fills first in any particular atom?, *Foundations of Chemistry*, 18(1), 57–65, apr 2016.
- [4] S. Macura, J. Radić-Perić, *Atomistika, drugo prerađeno i dopunjeno izdanje*, Fakultet za fizičku hemiju, JP Službeni glasnik SCG, 2004.