

1 | Електронска структура атома

Под електронском структуром атома подразумевамо распоред електрона око његовог језгра. На основу експеримената Радерфорд је поставио планетарни модел атома, по коме се електрони крећу око језгра по кружним путањама. Интеракција између позитивног језгра и негативних електрона описана је електростатичком силом. Овај модел атома тачно описује и пре-двиђа велики број експерименталних чињеница. Међутим и поред успеха, према законима класичне физика на основу којих је постављен, планетарни атом не може постојати. Наиме, електрон који кружи око језгра има константно угаоно убрзање. Даље, на основу класичне теорије електромагнетизма, наелектрисање које се убрзано креће емитује зрачење. Стога, електрон би требало у делићу секунде да изгуби енергију и по спиралној путањи падне у језгро. Насупрот томе, знамо да су реални атоми стабилни.

Да би се решио овај проблем, била је потребна нова теорија са тачним описом електронске структуре атома. Нова теорија, позната под именом квантна механика, постављена је двадесетих година 20. века.

Приликом експерименталног посматрања атома, ми заправо анализирајмо електромагнетно зрачење које атоми емитују или апсорбују. Анализом овог зрачења бави се научна дисциплина **спектроскопија**. Помоћу различитих инструмената, који се заједно називају спектрометрима, електромагнетно зрачење се може разложити по енергијама (или фреквенцијама или таласним дужинама) и затим снимити, при чему се добија скуп спектралних линија. Овај скуп линија на одређеним енергијама представља **спектар**. Атом сваког елемента има јединствен спектар, који осликова његову електронску структуру. Основни појмови у вези са електромагнетним зрачењем и његовим особинама дати су у додатку [1.3.1](#).

Поред стабилности атома, класична физика није могла да објасни још неке експерименталне чињенице, попут линијских спектара атома, зрачења апсолутно црног тела, фотоефекта и Комптоновог ефекта. Ови експерименти се могу објаснити уколико се претпостави да енергија може бити дискретна, и да постоји честично-таласни дуализам. Укратко о томе биће у осталим додацима овом поглављу.

У самом поглављу, биће приказан Боров модел атома, у коме се комбинују класична механика и постулати о дискретности енергије и момента импулса. Највећи део овог најдужег поглавља односи се на квантномеханички модел атома, због тога што је то савремени модел, на основу кога се могу објаснити и предвидети сви резултати експеримената на атомима и молекулима. Како уџбеник носи назив Увод у структуру материје, циљ

је да овај модел буде представљен на што је могуће једноставнији начин, али без поједностављења која би текст учинила непрецизним или нетачним. Као што је Ајнштајн наглашавао: „Све треба да буде најједноставније могуће - али не једноставније од тога!“

1.1. БОРОВ МОДЕЛ АТОМА

Дански физичар Нилс Бор (дан. Niels Bohr, 1885-1962) је 1913. године поставио модел атома, у коме је искористио Радефордову претпоставку да се електрони у атому крећу по кружним орбитама, али је уз то претпоставио да су дозвољене само одређене орбите. Израчунат је полупречнике ових орбита, користећи законе класичне физике, уз увођење нових претпоставки у виду постулата.

Уобичајено је да се Боров модел атома представи преко четири постулата. Уз саме постулате навешћемо и кратка објашњења и основне једначине.

- 1) На основу првог Њутновог закона честица тежи да се креће по правој линији. Да би се кретала по кружници мора деловати центрипетална сила усмерена ка центру кружнице. Приликом кретања планета око Сунца улогу центрипеталне силе има гравитациона сила. Бор је прихватио планетарни модел атома, тј. да се електрони у атому крећу слично као планете у сунчевом систему. Његов **први постулат** гласи: код атома центрипетална сила једнака је привлачној електростатичкој сили између језгра и електрона:

$$F_e = F_{cp} \Rightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r}, \quad (1.1)$$

где је Z атомски број језгра, r радијус орбите, v брзина електрона, а m_e маса електрона. Из претходног израза може се добити укупна енергија електрона који кружи око језгра:

$$E = T + U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2r} \quad (1.2)$$

- 2) Бор је знао да експериментално добијен линијски спектар атома водоника (види додатак 1.3.7), значи да су само одређене енергије електрона у атому дозвољене. Он је открио да модел добро описује овај спектар уколико се претпостави да је угаони момент електрона дискретна величина, тј. да може имати само одређене вредности. **Други постулат** гласи: дозвољене су само оне орбите код којих је угаони момент електрона, $|\vec{L}|$, целобројни умножак \hbar где је $\hbar = h/2\pi$ редукована Планкова константа:

$$|\vec{L}| = m_e v r = n\hbar \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3)$$

Замењујући брзину из једначине (1.3) у једначину (1.1) добије се израз за полупречнике дозвољених орбита:

$$r_n = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2 \hbar^2}{Z m_e e^2} = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.4)$$

Овде је уведена константа a_0 која се назива Боров радијус. Заменом константи добија се да је вредност $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.529 \text{ \AA}$. Видимо да радијус зависи од n^2 , тако да уз $Z = 1$ прва орбита ($n = 1$) има полулучник $r_1 = a_0$, друга орбита ($n = 2$) $r_2 = 4a_0$, трећа ($n = 3$) $r_3 = 9a_0$, итд. Како је r_n обрнуто сразмерно са Z , веће наелектрисање језгра значи мањи полулучник орбите.

- 3) По законима класичне физике електрон који се убрзано креће, а код кружног кретања постоји промена брзине по правцу, мора зрачити енергију. То значи да атом није стабилан, јер би електрон врло брзо изгубио своју енергију и пао у језгро. Да би решио овај проблем, Бор је одбацио законе класичне физике, уводећи **трећи постулат** о стабилности атома: електрон који се креће по дозвољеним стабилним орбитама не зрачи. Замењујући израз за r_n у једначину (1.2) добијају се дискетне вредности енергије електрона на дозвољеним орбитама:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.5)$$

Негативна вредност енергије значи да је енергија електрона везаног за језгро нижа него што би била да је електрон бесконачно удаљен од језгра. Из израза за енергију видимо да како n расте, енергија је све мање негативна па су електрони све слабије везани у атому. Такође видимо да језгра са већим Z јаче везују електроне.

- 4) Да би објаснио појаву линија у спектрима Бор уводи **четврти постулат**: емисија или апсорција електромагнетног зрачења од стране атома се дешава само када електрон прелази из једне у другу стабилну орбиту. Коришћењем Планковог израза за енергију зрачења $E = h\nu$ (види додатак 1.3.3), може се израчунати фреквенцију (ν), таласна дужина ($\lambda = c/\nu$) или таласни број ($\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$) зрачења:

$$\nu = \frac{E_j - E_i}{h}, \quad \lambda = \frac{hc}{E_j - E_i} \quad \text{и} \quad \tilde{\nu} = \frac{E_j - E_i}{hc} \quad (1.6)$$

При чему су E_i и E_j енергије нижег и вишег стања, редом.

Шематски приказ Боровог модела за водоников атом је дат на слици 1.1. Лево су хоризонталним линијама представљени енергетски нивои, чије су енергије израчунате помоћу израза (1.5). Неки од могућих прелаза представљени су вертикалним линијама. Са десне су нацртане орбите са истим прелазима, док је испод дат део спектра.

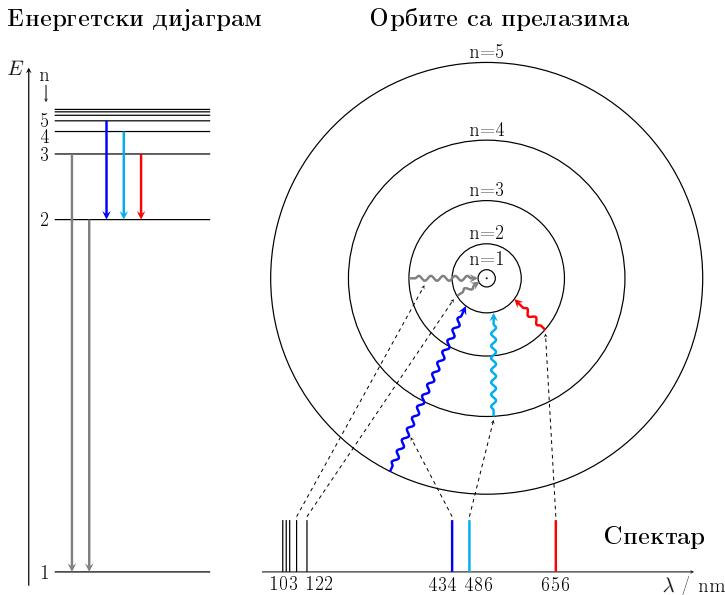
Када се у последњу једначину (1.6) уврсте изрази за енергију за $i = n$ и $j = k$ добија се Ридбергова формула (види додатак 1.3.7) која је раније изведена на основу експерименталних спектара:

$$\tilde{\nu} = \frac{E_j - E_i}{hc} = \frac{1}{hc} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \left(-\frac{1}{k^2} + \frac{1}{n^2} \right) = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right),$$

где је Ридбергова константа

$$R = \frac{1}{hc} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 109\,737 \text{ cm}^{-1}. \quad (1.7)$$

Ова вредност је у доброј сагласности са експерименталном вредношћу $R = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$. Уколико се у обзир узме да је маса језгра у односу на електрон коначна, онда уместо масе електрона, m_e , треба користити редуковану масу система језгро-електрон, $\mu = m_e m_N / (m_e + m_N)$, где је m_N маса језгра.¹ Уз ову поправку добија се вредност $R = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$ која се одлично поклапа са експерименталном.



Слика 1.1. Шематски приказ Боровог модела атома.

Дакле, енергетски нивои израчунати помоћу овог модела се јако добро слажу са вредностима из експерименталних емисионих спектра атома водоника. То указује на ваљаност Боровог модела атома када је реч о атому водоника. Међутим, Боров модел важи само за водоник, и за једноелектронске водоникоидне јоне, који имају $Z > 1$ или само један електрон (He^{2+} , Li^{3+} , Na^{10+} , итд.). За вишеелектронске атоме уопште не даје добре резултате. Било је покушаја да се овај модел поправи, али се дошло до закључка да је он фундаментално погрешан. Као што ћемо видети у наредном одељку, електрони се заправо не крећу око језгра по кружним орбита. Квантна теорија предвиђа исти израз за енергију једноелектронских система, међутим она ни на који начин није изведена из Боровог модела.

¹ Како је маса језгра атома водоника око 2000 пута већа од масе електрона, онда занемаривање масе електрона у имениоцу, $\mu = m_e m_N / (m_e + m_N) \approx m_e m_N / (m_N) \approx m_e$, уноси грешку од 0,1 %.

Задатак 1.1. Израчунати полуупречнике, брзине и енергије електрона за $n = 1, 2$ и 3 код атома водоника.

Решење:

До полуупречника орбита се може доћи коришћењем једначине (1.4), до брзина уз једначину (1.3), и до енергије на основу једначине (1.5):

$$r_n = a_0 \frac{n^2}{Z} \quad v_n = \frac{n\hbar}{m_e r_n} \quad E_n = -13,6 \text{ eV} \frac{Z^2}{n^2}$$

Резултати са три значајне цифре су дати у табели испод. Полуупречници су дати у јединицама ангстрем (\AA) и у односу на Боров радијус a_0 , брзине у јединицма m/s и у односу на брзину светлости c , а енергије у цул (J) и електрон волт (eV).

Z	n	$r_n (\text{\AA})$	$r_n(a_0)$	$v_n (\text{m/s})$	$v_n (c)$	$E (\text{J})$	$E (\text{eV})$
1	1	0,529	a_0	$2,19 \cdot 10^6$	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-18}$	-13,6
1	2	2,12	$4a_0$	$1,09 \cdot 10^6$	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-19}$	-3,40
1	3	4,76	$9a_0$	$7,29 \cdot 10^5$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-19}$	-1,51

Задатак 1.2. Израчунати полуупречник, брзину и енергију електрона за прву Борову орбиту код:

а) атома Н

б) јона Li^{2+}

в) јона Au^{78+}

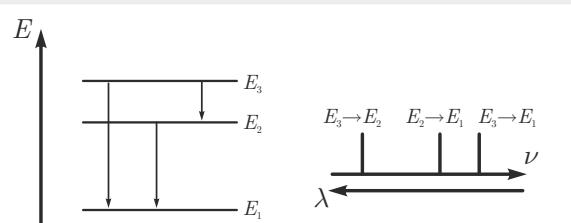
Решење:

Као у претходном задатку.

Z	n	$r_n (\text{\AA})$	$r_n(a_0)$	$v_n (\text{m/s})$	$v_n (c)$	$E (\text{J})$	$E (\text{eV})$
1	1	0,529	a_0	$2,19 \cdot 10^6$	$7,30 \cdot 10^{-3}$	$2,18 \cdot 10^{-18}$	-13,6
3	1	0,176	$a_0/3$	$6,57 \cdot 10^6$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-17}$	-122
79	1	$6,70 \cdot 10^{-3}$	$a_0/79$	$1,73 \cdot 10^8$	0,576	$1,36 \cdot 10^{-14}$	$8,49 \cdot 10^4$

Задатак 1.3. Скицирати енергетске нивое из првог задатка и приказати могуће прелазе при емисији. Организовати могуће прелазе по фреквенцијама и таласним дужинама.

Решење:



Задатак 1.4. Израчунати таласне дужине код прелазе са $n = 2$ на $n = 1$ (Ла- α линија) и код $n = 3$ на $n = 2$ (Балмерова Ва- α линија) за:

- а) атом водоника, ${}^1_1\text{H}$,
- б) тритијум, изотоп водоника ${}^3_1\text{H}$,
- в) позитронијум, који се састоји од електрона и језгра које чини позитрон, честица која има исту масу као електрон али позитивно наелектрисање, $(e^+ + e_-)$.

Решење:

У овом задатку, како би се ефекти промене масе језгра узели у обзир, у изразу за Ридбергову константу (1.7) уместо масе електрона, треба користити редуковану масу система језгро електрон.

$$R = \frac{1}{hc} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \quad \text{уž} \quad \mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$$

За таласне дужине може се искористити једначина (1.20):

La- α : $n = 1$ и $k = 2$

$$\frac{1}{\lambda_{La-\alpha}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3R}{4} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{La-\alpha} = \frac{4}{3R}$$

Ва- α : $n = 2$ и $k = 3$

$$\frac{1}{\lambda_{Ba-\alpha}} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5R}{36} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{Ba-\alpha} = \frac{36}{5R}$$

Оно што се разликује код ових система је редукована маса, односно вредност Ридбергове константе:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = 0,99946 m_e \quad R = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = \frac{m_e(m_p + 2m_n)}{m_e + (m_p + 2m_n)} = 0,99982 m_e \quad R = 109717 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu = \frac{m_e m_e}{m_e + m_e} = 0,5 m_e \quad R = 54869 \text{ cm}^{-1}$$

па ће вредности таласних дужина La- α и Ва- α линија бити:

- а) $\lambda_{La-\alpha} = 121,57 \text{ nm}$ $\lambda_{Ba-\alpha} = 656,47 \text{ nm}$
- б) $\lambda_{La-\alpha} = 121,52 \text{ nm}$ $\lambda_{Ba-\alpha} = 656,23 \text{ nm}$
- в) $\lambda_{La-\alpha} = 243,00 \text{ nm}$ $\lambda_{Ba-\alpha} = 1312,22 \text{ nm}$

Задатак 1.5. Израчунати енергије јонизације за H атом и He⁺ јон у основном стању.

Решење:

Енергија јонизације је енергија коју треба довести атому да би му се електрон удаљио на бесконачно растојање. Основно стање је стање најниже енергије са $n = 1$. За бесконачно удаљен електрон енергија везивања је нула, и можемо узети да је $n \rightarrow \infty$.

$$E_J = E_{\infty} - E_1 = 0 - E_1 = -E_1$$

Код H атома је $Z = 1$, а код He⁺ јона $Z = 2$, па су енергије основног стања:

$$E_1(\text{H}) = -13,6 \text{ eV} \quad E_1(\text{He}) = -54,4 \text{ eV},$$

док су енергије јонизације:

$$E_J(\text{H}) = 13,6 \text{ eV} \quad E_J(\text{He}) = 54,4 \text{ eV}.$$

Задатак 1.6. Сателит масе 10 kg за 2 сата направи пун круг по орбити радијуса 8000 km. Користећи Боров постулат за угаони момент наћи квантни број орбите сателита.

Решење:

Из једначине (1.3) следи:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} = \frac{2\pi r}{T} \Rightarrow n = \frac{2\pi mr^2}{T\hbar}$$

$$n = 5,3 \cdot 10^{45}$$

Резултат илуструје да кретање сателита практично није кванирано.

1.2. КВАНТНОМЕХАНИЧКИ МОДЕЛ АТОМА

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.8)$$

где је \hat{H} оператор укупне енергије који се зове Хамилтонијан, E је укупна енергија, док је Ψ таласна функција која описује стање система. Оператори делују на функцију и дају исту или нову функцију. Оператори су нпр. извод, множење са x , квадрирање, итд. То да математичке функције могу представљати стања физичких система је један од постулата квантне механике. Израз за Хамилтонијан укључује кинетичку и потенцијалну енергију:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \hat{U}. \quad (1.9)$$

У горњем изразу први члан се односи на кинетичку енергију и он је исти за све системе, док је оператор потенцијалне енергије, \hat{U} , карактеристика система. Код атома водоника, потенцијална енергија потиче од електростатичке интеракције између протона у језгру и електрона. 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. Мењајући израз за \hat{H} , Шредингерову једначину за атом водоника можемо написати на следећи начин:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] \Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z). \quad (1.10)$$

За атом водоника, Шредингерову једначину је могуће егзактно (аналитички) решити. Решавањем се добијају изрази за таласне функције које описују стања електрона у атому водоника и енергије електрона које одговарају овим стањима. Егзактне једноелектронске таласне функције се зову **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 остале атоме (чак и за атом хелијума), услед постојања међусобне интеракције електрона (којих има два или више), Шредингерову једначину није могуће егзактно решити. Један од начина за добијање приближних решења је да 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 приближне (апроксимативне) једноелектронске таласне функције које зовемо **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 особина атома, периодичне промене ових особина као и структуре периодног система елемената.

Математички поступак решавања Шредингерове једначине за атом водоника превазилази оквире овог уџбеника, али је доступан у литератури, нпр. у књизи [1]. У делу који следи даћемо крајња решења, орбитале и енергије, и њихове графичке приказе, с циљем да покажемо како особине орбитала утичу на расподелу густине вероватноће налажења електрона у атомима.

1.2.1. АТОМ ВОДОНИКА

Атом водоника је једноелектронски атом, састављен од протона и електрона. За све тзв. водоникоидне јоне, попут ${}_2\text{He}^+$, ${}_3\text{Li}^{2+}$, ${}_{79}\text{Au}^{78+}$ итд. можемо користити аналогне једначине као за Н атом, са разликом у наелектрисању језгра ($+Ze$ уместо $+1e$).

Приликом решавања Шредингерове једначине за атом водоника, она се најпре преводи из Декартових (x,y,z) у сферне координате (r,θ,ϕ) . Као решења добијају се једноелектронске таласне функције (атомске орбитале) које се могу представити као производ радијалног дела $R_{n,l}(r)$ који зависи само од r координате и угаоног дела $Y_l^m(\theta,\phi)$ који зависи од угаоних координата θ и ϕ :

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta,\phi) \quad (1.11)$$

и одговарајуће енергије електрона у атому:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon)^2} \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV} \quad (1.12)$$

Уочите индексе n , l и m код $\psi_{n,l,m}$ и E_n - они представљају **квантне бројеве**.

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 у самом поступку решавања Шредингерове једначине, из захтева да таласна функција мора бити непрекидна (јер електрони не могу нестајати у неким тачкама а у другим се појављивати) и да у бесконачности за $r \rightarrow \infty$, функција ψ мора тежити нули, а не из постулата о дискретности угаоног момента као у Боровој теорији.

Енергија јеноелектронског атома зависи само од n , јер потенцијална (електростатичка) 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:

$$\begin{aligned} L^2 &= l(l+1)\hbar^2 & l &= 0, 1, \dots, n-1, \\ L_z &= m\hbar & m &= -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l. \end{aligned}$$

Сваки скуп (n, l, m) означава одређено квантно стање атома (тј. електрона у атому) у коме је енергија електрона једнака E_n , интензитет орбитног угаоног момента 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:

$$\begin{aligned} S^2 &= s(s+1)\hbar^2 & s &= 1/2 \\ S_z &= m_s\hbar & m_s &= -s, -s+1, \dots, s = -1/2, 1/2 \end{aligned}$$

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 је доволно да се реши нерелативистичка Шредингерова једначина и затим да се сваком електрону припише квантни број $m_s = 1/2$ или $-1/2$.

Квантни бројеви

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

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. У табели 1.1 су дате вредности квантних бројева до $n = 3$, ознаке стања и број електрона са истим енергијама, тј. на истим енергетским нивоима. Из табеле видимо да је број стања за свако l једнак $2l + 1$: када је $l = 0$ постоји једно s стање тј. једна s орбитала за свако n , када је $l = 1$ постоји три p стања, итд. Такође, број стања за свако n једнак је n^2 , а број електрона у нивоима за свако n једнак је $2n^2$.

Табела 1.1. Вредности квантних бројева код атoma 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	$\pm\frac{1}{2}$																		
Стање	1s	2s	2p			3s	3p			3d									
Бр. ст.	1	4				9													
Бр. e^-	2	8				18													

Атомске орбитале

Решавањем Шредингерове једначине за H атом добија се низ таласних функција, $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$, које описују стања H атома. Да поновимо, једно-електронске таласне функције 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 стање електрона у атому.

Сама таласна функција нема физичког значаја и не може се мерити, али су у њој садржане све информације о систему. Када се таласна функција $\psi_{n,l,m}$ помножи са конјуговано 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.² 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 описано са скупом квантних бројева (n,l,m) уобичајено је рећи да је електрон „у (n,l,m) ор-

²Уочите аналогију са густином, ρ (или прецизније густином масе) и масом, $m = \rho \cdot V$.

битали“. Ово је краћи начин да се каже следеће: „када електрон има енергију, орбитни угаони момент 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.

Табела 1.2. Квантни бројеви, таласне функције, њихове ознаке и одговарајуће енергије код атома водоника.

n	l	m	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$	Ознака	E_n
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$	$1s$	-13,6 eV
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$2s$	-3,40 eV
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$	$2p_0$	-3,40 eV
2	1	1	$-\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{i\phi}$	$2p_1$	-3,40 eV
2	1	-1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{-i\phi}$	$2p_{-1}$	-3,40 eV
3	0	0	...	$3s$	-1,51 eV
3	1	-1, 0, 1	...	$3p$	-1,51 eV
3	2	-2, -1, 0, 1, 2	...	$3d$	-1,51 eV
4	0	0	...	$4s$	-0,85 eV
:					

У Табели 1.2 наведени су изрази за неколико атомских орбитала најниже енергије. Математичке изразе не треба памтити, међутим можемо запамтити 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:

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

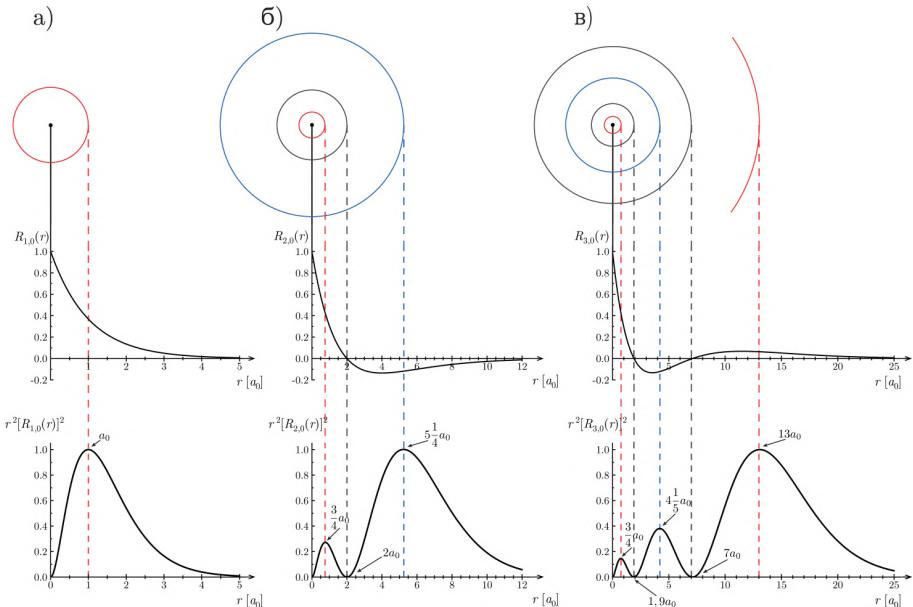
На овај начин се добијају реалне орбитале (истих енергија као почетне) дуж x , y и z осе:

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

Облик и величина атомских орбитала

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

Није могуће једноставно графички представити вредност $\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)$ орбитала 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 1.2. Графички прикази $1s$, $2s$ и $3s$ орбитала: контурни дијаграми (горе), зависност радијалне функције од растојања од језгра (средина), радијална дистрибуциона функција (доле). Ради јаснијег приказа, максималне вредности растојања r код $1s$, $2s$ и $3s$ су редом $5a_0$, $12a_0$ и $25a_0$.

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 језгра, r , али не и од правца у простору. На слици 1.2 горе $1s$, $2s$ 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. 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.

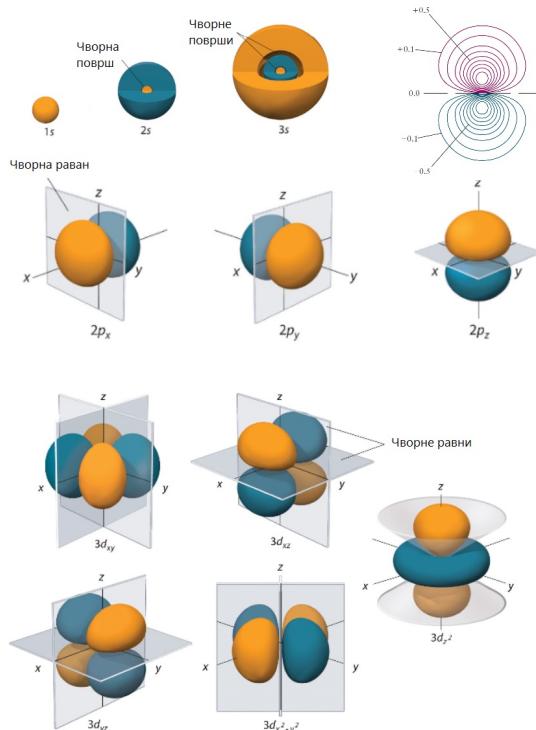
Други начин представљања орбитала, преко зависности радијалног дела орбитале $R_{n,l}(r)$ од r , дат је на слици 1.2 у средини. Ови графици приказују вредност таласне функције на одређеном растојању од језгра. Код $2s$ и $3s$ (и осталих ns , $n > 1$) орбитала постоје вредности r за које је ψ (па стога и $\psi^*\psi$) једнака 0. На слици су дате те вредностима у јединицама a_0 и повезане су са одговарајућим контурама црне боје. Сфере које одговарају овим полупречницима називају се чворне површи. Електрон се не може наћи у тачкама на тим сферама, јер је густина вероватноће налажења електрона, $\psi^*\psi$, једнака нули.

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 лјусци дебљине dr , која се налази на растојању r од језгра. На слици 1.2 доле 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. Максимуми $D(r)$ су повезани са одговарајућим контурама на црвеним и плавим испрекиданим линијама. 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 на слици 1.3, који се најчешће среће у литератури. Ове површи представљају већ поменуте изоповрши, тј. скуп тачка у којима ψ па самим тим и густина вероватноће $\psi^*\psi$ имају константну вредности. У овом случају, приказају се изоповрши које обухватају простор у коме је вероватноћа налажења електрона, типично 0,95 или 0,99. Оне се добијају ротирањем неке од контура (слика 1.2 горе за $1s$, $2s$ и $3s$ орбитале или слика 1.3 за $2p_z$ орбиталу). Код s орбитала ове изоповрши су сфере, с тим што су на слици 1.3 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 1.3, где су приказане и њихове чворне равни. 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 орбитала 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, макси-

малну вероватноћу од 1, добили бисмо за сферу бесконачног радијуса, тј. када обухватимо цео простор, али практично већ на растојању од језгра које је веће 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 .



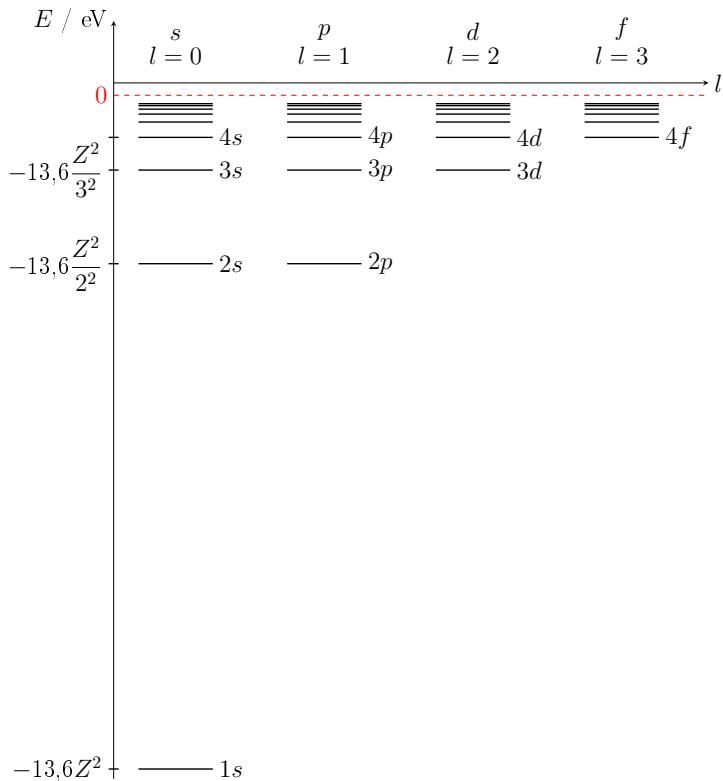
Слика 1.3. Графички прикази $1s$, $2s$, $3s$, $2p$ и $3d$ орбитала преко изоповрши.

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 1.2 доле, 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 могућност да се електрона у s орбиталама могу наћи близу језгру, има важан утицај на структуру вишеелектронских атома и молекула.

Енергетски нивои

На слици 1.4 приказана је шема енергетских нивоа атома водоника. Енергије су израчунате на основу једначине (1.12). 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 (испрекидана 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 1.4. Енергетски нивои атома водоника и водоникоидних јона на основу једначине (1.12).

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 довољно 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 довољно енергије да савлада привлачну силу језгра, и напушта атом. За основно стање атома водоника енергија јонизације је $E_{ion} = E_{\infty} - E_1 = 13,6$ eV.

Задатак 1.7. Које су могуће вредности квантног броја l за $n = 3$ и $n = 5$?

Решење:

За $n = 3 \Rightarrow l = 0, 1, 2$

За $n = 5 \Rightarrow l = 0, 1, 2, 3, 4$

Задатак 1.8. Које су могуће вредности квантног броја n за $l = 3$ и $l = 5$?

Решење:

За $l = 3 \Rightarrow n = 4, 5, 6, \dots$

За $l = 5 \Rightarrow n = 6, 7, 8, \dots$

Задатак 1.9. Одредити који је од наведених скупова квантних бројева (n, l, m_l, m_s) могућ у случају атома водоника. Орбитале код којих је скуп могућ, означити скраћеним записом.

- | | | |
|----------------------|-----------------------|----------------------|
| а) $(4, 2, -1, 1/2)$ | б) $(5, 0, -1, 1/2)$ | в) $(4, 4, -1, 1/2)$ |
| г) $(6, 0, 0, 1/2)$ | д) $(2, 2, -1, -1/2)$ | ђ) $(3, 1, 1, 1/2)$ |

Решење:

- | | | |
|-------------------------|---------------|----------------------|
| а) $4d_{-1}^{\uparrow}$ | б) није могућ | в) није могућ |
| г) $6s_0^{\downarrow}$ | д) није могућ | ђ) $3p_1^{\uparrow}$ |

Задатак 1.10. Колико електрона може да се смести на пети и осми енергетски ниво у атому водоника?

Решење:

Број електрона, $N(e^-) = 2n^2$, што значи:

за $n = 5 \Rightarrow N(e^-) = 50$

за $n = 8 \Rightarrow N(e^-) = 128$

Задатак 1.11. Одредити скуп квантних бројева за орбитале:

- | | | | |
|----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| а) $3s_0^{\uparrow}$ | б) $4f_2^{\downarrow}$ | в) $3d_{-1}^{\uparrow}$ | г) $6p_1^{\downarrow}$ |
|----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|

Решење:

- | | | | |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| а) $(3, 0, 0, 1/2)$ | б) $(4, 3, 2, -1/2)$ | в) $(3, 2, -1, 1/2)$ | г) $(6, 1, 1, -1/2)$ |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|

1.2.2. ВИШЕЕЛЕКТРОНСКИ АТОМИ

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

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

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 атома, и уколико не би било петог члана, атом хелијума бисмо једноставно могли да посматрамо као два спојена атома водоника. Међутим, пети члан, који се односи на електростатичку интеракцију два електрона, зависи од тренутног растојања међу њима, r_{12} . Он доноси основну разлику вишемултитронских у односу на једноелектронске атоме и јоне. Услед постојања ове интеракције, Шредингерову једначину за вишемултитронске атоме није могуће егзактно решити.

Најгрубља апроксимација коју можемо узети је да потпуно занемаримо овај члан, међутим већ код Не атома 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 метода, која је посебно подгна за примену у хемији. Она представља почетну тачку за тачније или компликованије методе.

Хартријеве орбитале и стања атома

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

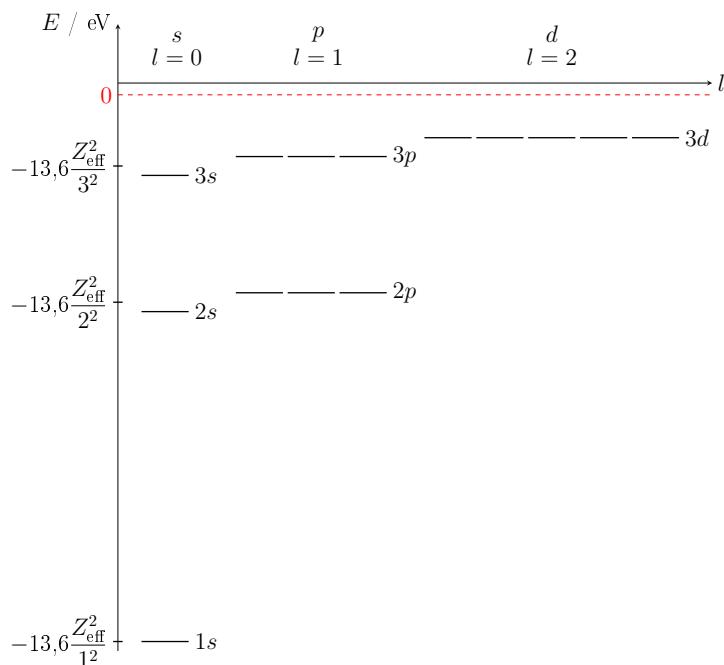
Под овим претпоставкама, сваки електрон се заправо креће као независна честица описана једноелектронском таласном функцијом, тј. орбиталом. Укупна таласна функција, која представља стање вишемултитронског атома, добија се као производ ових орбитала. На пример, таласна функција атома литијум (${}_3\text{Li}$)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

Хартријеве орбитале умногоме подсећају на атомске орбитале атома 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 вишемултитронских 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 1.1. 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.

Енергије орбитала

Распоред енергетских нивоа код вишеелектронских атома приказан је на слици 1.5. У односу на распоред нивоа код атома водоника (слика 1.4) могу се уочити две основне разлике. Прво, као последица већег наелектрисања језгра $Z > 1$, вредности енергија су ниže у односу на H атом. Друго, поред тога што зависе од n , енергије орбитала зависе од квантног броја l , тако да s, p, d , итд. орбитале у истој љусци немају исту енергију.



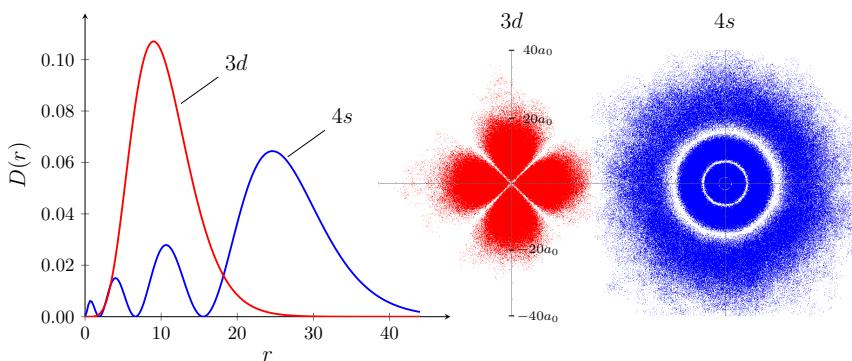
Слика 1.5. Енергетски нивоји атома код вишеелектронских атома.

Оба ефекта се могу квалитативно објаснити увођењем **ефективног наелектрисања језгра** Z_{eff} уместо Z у једначину (1.12). Посматрајмо један електрон у атому. Остали електрони који су ближе језгрлу, заклањају језгрло

од овог електрона, и смањују наелектрисање језгра (од Z до Z_{eff}) које осећа овај електрон. Код неутралног атома, Z_{eff} има вредности од максималне Z , за најближе електроне када нема заклањања, до минималне 1, када је присутно потпуно заклањање језгра од стране преостала $Z - 1$ електрона. Даље, зависност енергије од l 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 да електрон у на пример $4s$ орбитали може имати знатно мању енергију него у $4p$ или $4d$ орбитали; може се чак дододати да има енергију мању и од електрона у $3d$ орбитали истог атома. Све зависи од укупног броја електрона у атому.

Као пример, на Слици 1.6 лево је представљена радијална дистрибуциона функција за $4s$ и $3d$ орбиталама у атому ванадијума. На истој слици десно дати су тзв. дијаграми густине тачака (енг. *dot density diagram*) за ове орбитале. Они се састоје од тачака расутих око језгра, које представљају могуће место налажења електрона. Већа густина тачака говори о већој вероватноћи налажења електрона у тој области, или другим речима о већој електронској густини. У областима где нема тачака електрони се не могу наћи, и оне представљају чворне површи. Дакле, електрони нису на тачно одређеном месту, али постоји већа вероватноћа да се нађу у неким областима у односу на друге.

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 (најмањи максимум близу координатног почетка на слици лево и велика густина тачака у близини језгра на слици десно). Када је тако близу језгру, на електрон делује јака привлачна сила (која у случају ванадијума потиче од 23 протона), што има за последицу снижавање енергије електрона у $4s$ у односу на $3d$ орбиталу.



Слика 1.6. Радијална дистрибуциона функција (лево), и расподела вероватноће налажења електрона за $4s$ и $3d$ орбитале у атому ванадијума.

Електронске конфигурације

Већ поменута, укупна таласна функција атома литијума, се може написати на следећи начин:

$$\begin{aligned}\psi(\text{Li}) &= \phi_{\alpha}(r_1)\phi_{\beta}(r_2)\phi_{\gamma}(r_3) = \phi_{\alpha}(1)\phi_{\beta}(2)\phi_{\gamma}(3) = \\ &= \phi_{n=1,l=0,m=0,m_s=1/2}(1)\phi_{n=1,l=0,m=0,m_s=-1/2}(2)\phi_{n=2,l=0,m=0,m_s=\pm 1/2}(3) = \\ &= 1s(1)1s(2)2s(3),\end{aligned}$$

где су уведене скраћене ознаке за положаје електрона $r_i = i$, тј. $r_1 = 1$, $r_2 = 2$ и $r_3 = 3$, орбитале α , β , γ замењене ознакама помоћу квантних бројева (n, l, m, m_s) и затим краћим ознакама. Уобичајени запис стања вишеелектронских атома, где се број електрона у истој орбитали наводи као суперскрипт, је:

$$\psi(\text{Li}) = 1s^2 2s^1$$

Последњи запис представља **електронску конфигурацију** атома литијума.

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

- 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, нижа енергија. Додатно, енергетски најповољнија конфигурација је она са паралелним спиновима.

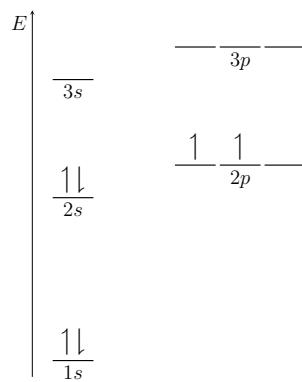
Да закључимо, електронске конфигурације представљају стања вишеелектронских атома у орбиталној апроксимацији. У овој апроксимацији електрони се посматрају као независне честица. Њихова просторна стања су описана Хартријевим орбиталама, које се означавају исто као орбитале атома водоника, помоћу квантних 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. $1s^2 3s^1$, $1s^1 2s^2$, $1s^2 3d^1$, 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, $2p_y$ или $2p_z$, орбиталу. На основу Хундровог 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 slikovito могу приказати као на слици 1.7. 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.

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 периода су:



Слика 1.7. Електронска конфигурација атома угљеника.

H								He
$1s^1$								$1s^2$
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	
$[Ne]3s^1$	$[Ne]3s^2$	$[Ne]3s^2 3p^1$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ne]3s^2 3p^3$	$[Ne]3s^2 3p^4$	$[Ne]3s^2 3p^5$	$[Ne]3s^2 3p^6$	

Елементи из четврте и виших периода

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 блиске, што захтева посебну пажњу при писању стања ових атома. Најпре ћемо навести електронске конфигурације елемената из четврте периоде, а потом и кратку дискусију. Ради прегледности изостављен је симбол [Ar] испред сваке конфигурације.

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

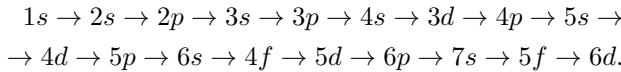
За K и Ca прорачуни предвиђају да је $\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d}$, па на основу принципа минимума енергије следи да се код ових атома најпре попуњава $4s$ орбитала. Експериментална спектроскопска мерења потврђују ово теоријско предвиђање, и за основно стање калијума се добија $[Ar]3d^0 4s^1 = [Ar]4s^1$, 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 морајмо 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 1.6). Енергија одбијања два електрона у $3d$ у односу на $4s$ орбиталу превазилази разлику у њиховим енергијама ($\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$). Као резултат, конфигурација $[Ar]3d^1 4s^2$ има нижу енергију, и она представља основно стање Sc. Слично разматрање, минималне енергије атома као целине, предвиђа електронске конфигурације $[Ar]3d^2 4s^2$ за Ti до $[Ar]3d^{10} 4s^2$ за Zn, које су у складу са експерименталним чињеницама. Треба истаћи 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 $[Ar]3d^5 4s^1$ (не $[Ar]3d^4 4s^2$), и бакар $[Ar]3d^{10} 4s^1$ (не $[Ar]3d^9 4s^2$). Слични изузетци се могу наћи и у петој периоди. На пример, конфигурација основног стања рутејума је $[Kr]4d^7 5s^1$ (не $[Kr]4d^6 5s^2$).

У шестој периоди, са лантаноидима почиње попуњавање $4f$ орбитале. Електронске конфигурације одређене на основу прорачуна и експеримента, могу се углавном добити претпостављајући следећи редослед попуњавања орбитала:



Међутим, енергије $4f$, $5d$ и $6s$ орбитала су јако блиске код елемената шесте периоде, тако да постоји доста 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 периоде. 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
6. периода	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$
	Ru $4d^7 5s^1$	Rh $4d^8 5s^1$	Pd $4d^{10}$	Ag $4d^{10} 5s^1$	Cd $4d^{10} 5s^2$
7. периода	La $5d^1 6s^2$	Hf $5d^2 6s^2$	Ta $5d^3 6s^2$	W $5d^4 5s^2$	Re $5d^5 6s^2$
	Os $5d^6 6s^2$	Ir $5d^7 6s^2$	Pt $5d^9 6s^1$	Au $5d^{10} 6s^1$	Hg $5d^{10} 6s^2$

Треба напоменути да су сва поменута одступања од правила, само условно изузетци, 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. 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 електростатичка интеракција, али она није једина. Оно што се експериментално може

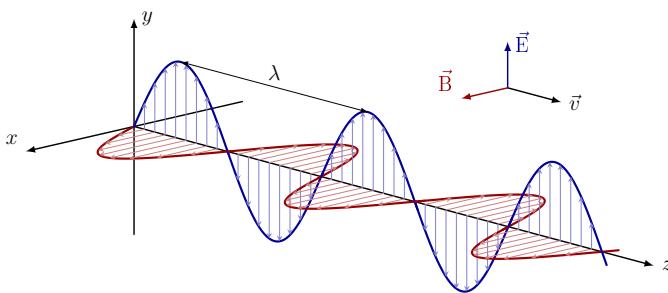
мерити је, на пример, енергија коју је потребно довести сваком од електрона да би напустио атом. На тај начин се добија фотоелектронски спектар са пиковима на одређеним енергијама. Задатак теорије је да објасни овај спектар. Примена Хартријеве методе води једноставном моделу, чији се резултати сажето 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 Хартријева метода користи.

Наравно постоје прецизније теоријске методе 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 Хартријеве методе.

1.3. ДОДАЦИ З. ПОГЛАВЉУ

1.3.1. ЕЛЕКТРОМАГНЕТНО ЗРАЧЕЊЕ

По класичној физици, електромагнетно (ЕМ) зрачење се састоји од таласа електромагнетног поља која се простиру кроз простор и са собом носе енергију. Електромагнетно поље производе наелектрисања која се убрзано крећу и чине га електрично и магнетно поље која истовремено осцилују. Ова поља осцилују по јачини и смеру. Један такав електромагнетни талас је илустрован на слици 1.8. Представљени талас је линеарно поларизован дуж y -осе, што значи да му вектор електричног поља осцилује искључиво у yz -равни. ЕМ таласи су трансферзални таласи, јер се осцилације врше нормално у односу на правца простирања.



Слика 1.8. Електромагнетни талас линеарно поларизован дуж y -осе који се простире дуж z -осе. \vec{E} и \vec{B} означавају узајамно нормална електрична и магнетна поља. λ је таласна дужина, а \vec{v} брзина простирања таласа.

Број осцилација, комплетних понављања, у секунди је **фреквенција**, ν . Јединица фреквенције је херц (Hz), који се дефинише као једно понављање по секунди: $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$. Фреквенција електромагнетног зрачења коју можемо видети као светлост је око $5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, што значи да се електрично и магнетно поље мењају више од 10^{15} пута у секунди када пролази поред нас. Боју светлости одређује фреквенција. Наше очи види различите боје јер на различите начине реагује на светлост различитих фреквенција. На пример, када електрично поље осцилује фреквенцијом $5,5 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, видимо зелену светлост.

Електромагнетни таласи се простиру кроз вакуум брзином $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Кроз ваздух брзина је практично иста, међутим постоје и оптички густе средине где је брзина знатно мања. На пример зелена светлост се простире 2,5 пута спорије када пролази кроз дијамант у односу на вакуум. Електромагнетни талас приликом простирања у свакој тачки изазива осцилације поља.

Поред фреквенције, електромагнетне таласе карактерише и њихова **таласна дужина**, λ , која представља најмање растојање између две тачке које приликом простирања таласа осцилују на исти начин. Треба истаћи да је фреквенција основна карактеристика ЕМ таласа јер се не мења, за разлику од таласне дужине, која се мења у зависности од средине кроз

коју талас прилази. Што је таласна дужина таласа мања, у одређеној тачки простора пролази више осцилација у секунди, и обрнуто. Дакле мала таласна дужина одговара великој фреквенцији, а велика таласна дужина малој фреквенцији. Квантитативна веза је:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Наше око детектује електромагнетно зрачење у опсегу од 380 nm (љубичаста светлост) до 750 nm (црвена светлост). Зрачење у тој области се назива видљивом светлошћу. Бела светлост, попут Сунчеве светлости, представља смешу видљиве светлости свих таласних дужина.

Као што смо рекли, са становишта класичне физике, ЕМ зрачење представља таласе које преносе енергију. Притом та енергија може имате било које вредности, па кажемо да су њене вредности континуалне. С друге стране, према квантној механици, енергија може имати дискретне вредности, што значи да постоје неке најмање могуће вредности енергије. Те најмање порције енергије се називају **квантима**, и тада кажемо да је енергија кванирана величина. На основу резултата и тумачења експеримента (види додатке 1.3.4 Фотоефекат и 1.3.5 Комптонов ефекат), можемо сматрати да електромагнетно зрачење чине дискретни пакети електромагнетне енергије, који се називају **фотонима**. Као што ћемо видети у додатку 1.3.3, Планк је показао да је енергија фотона пропорционална фреквенцији зрачења, и да важи релација:

$$E = h\nu,$$

где је $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js Планкова константа. На пример у жутој светлости фреквенције $5,2 \cdot 10^{14}$ Hz или плавој светлости фреквенције $6,4 \cdot 10^{14}$ Hz, сваки фотон има енергију:

$$E(\text{жута}) = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 5,2 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 3,3 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,0 \text{ eV},$$

$$E(\text{плава}) = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 6,4 \cdot 10^{14} \text{ Hz} = 4,0 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 2,5 \text{ eV}.$$

Поред видљиве светлости, којој одговара само један мали опсег енергија од 3,3 eV до 1,7 eV, постоје више врста електромагнетног зрачења, чије су енергије од реда мегаелектронволта ($1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$) до стотих делова пикоелектронволта ($1 \text{ peV} = 10^{-12} \text{ eV}$). Врсте зрачења се разликују по механизму настала и начину на који интерагују са материјом. У табели 1.3, електромагнетно зрачење је разврстано по таласним дужинама, фреквенцијама и енергијама фотона. Границе између различитих врста зрачења нису строго дефинисане, јер се особине електромагнетног зрачења не мењају скоковито.

Гама (γ) зрачење има највећу енергију, и може да интреагује са нуклеонима унутар језгара атома. Рендгенско или X зрачење је такође високоенергетско зрачење, које интреагује са најјаче везаним електронима у атомима. Ултраљубичасто (УВ) зрачење утиче на валентне електроне у молекулима и атомима, а његови фотони имају довољно енергије да покидају хемијске везе када погоде материју. Видљиво зрачење (ВИС) настаје приликом промене електронских стања молекула, тј. у електронским прелази-

Табела 1.3. Класификација електромагнетног зрачења.

Врста зрачења	Таласна дужина λ	Фреквенција ν	Енергија фотона $E = h\nu$	
Гама	<1 pm	$>3 \cdot 10^{20}$ Hz	$>1,24$ MeV	
Рендгенско (Х)	1 pm–10 nm	$3 \cdot 10^{20} – 3 \cdot 10^{16}$ Hz	1,24 MeV–124 eV	
Ултраљубичасто	10 nm–380 nm	$3 \cdot 10^{16} – 7,9 \cdot 10^{15}$ Hz	124–3,3 eV	
Видљиво	љубичасто	380–450 nm	$(7,9 – 6,7) \cdot 10^{14}$ Hz	3,3–2,8 eV
	плаво	450–485 nm	$(6,7 – 6,2) \cdot 10^{14}$ Hz	2,8–2,6 eV
	тиркизно	485–500 nm	$(6,2 – 6,0) \cdot 10^{14}$ Hz	2,6–2,5 eV
	зелено	500–565 nm	$(6,0 – 5,3) \cdot 10^{14}$ Hz	2,5–2,2 eV
	жуто	565–590 nm	$(5,3 – 5,1) \cdot 10^{14}$ Hz	2,2–2,1 eV
	наранџасто	590–625 nm	$(5,1 – 4,8) \cdot 10^{14}$ Hz	2,1–2,0 eV
	црвено	625–750 nm	$(4,8 – 4,0) \cdot 10^{14}$ Hz	2,0–1,7 eV
Инфрацрвено	750 nm–1 mm	$4 \cdot 10^{14} – 3 \cdot 10^{11}$ Hz	1,7 eV–1 meV	
Микроталасно	1 mm–1 m	$3 \cdot 10^{11} – 3 \cdot 10^8$ Hz	1 meV–0,1 μ eV	
Радиофреквентно	1 m–100 Mm	$3 \cdot 10^8 – 3$ Hz	1 μ eV–0,01 peV	

ма. Такође, оно може да изазове ове прелазе, укључујући и прелазе у молекулима пигмената у оку, што нам омогућава да видимо овај део спектра. Инфрацрвено (ИЦ) зрачење настаје приликом молекулских вибрација. Њега можемо да осетимо и као топлоту. Микроталасно и ИЦ зрачење низих енергија настаје приликом ротације молекула. Радиофреквентно зрачење настају колективним осцилацијама носилаца наелектрисања у проводним материјалима. Пример су осцилације електрона у антенама.

Оваква подела електромагнетног зрачења класификује и различите типове спектроскопија које се заснивају на томе да се региструје интензитет емитованог или апсорбованог зрачења у зависности од енергије, таласне дужине или фреквенције. Тако постоје микроталасна, различите ИЦ, УВ-ВИС, Х или γ спектроскопије.

1.3.2. РАЗВОЈ КВАНТНЕ ТЕОРИЈЕ

Током 19. века, физичке теорије као што су термодинамика, статистичка механика или електродинамика, биле су развијене и могле су да одговоре на многа научна и свакодневна питања. Међутим, почетком 20. века покушаји да се постојеће, сада познате као класичне, физичке теорије ускладе с резултатима нових експеримента, нису били успешни. То су били експерименти који се односе на спектре и стабилност атома, зрачења црног тела, фотоефекат и Комптонов ефекат.

У току првих тридесетак година 20. века, дошло је до развоја теоријских идеја и постављања нове теорије - квантне механике. Прве кораке су направили Планк (1901.), Ајнштајн (1905.) и Бор (1913.). Затим је 1924. године де Брольи изнео идеју о честично-таласном дуализму. Коначно, 1925. и 1926. године Хајзенберг и Шредингер су дошли до две равноправне формулатије

квантне механике. Дирак је 1928. године поставио релативистичку квантну механику. По садашњем становишту, квантна механика има основну улогу у опису и разумевању природних феномена. Заправо, она је потврђена у свим досадашњим експериментима, и без ње се не може разумети готово ниједна феномен на атомском нивоу.

Можемо издвојити две важне нове идеје у квантној у односу на класичну механику: прва је да постоје квантоване физичке величине чије вредности могу бити дискретне; а друга је да се појмови честица и таласа не могу увек тачно разграничити. Увођење ових идеја у теорију, захтева да се стања физичких система у квантној механици описују математичким функцијама стања, и да су резултати мерења физичких величина нужно статистички. То је потпуно другачије од класичне физике, где познавање стања система значи познавање вредности положаја и импулса свих честице које чини тај систем. Поред тога, у класичној физици постоји одређеност (детерминизам), јер се на основну почетних услова и сила која делују у систему, стање система може предвидети у сваком будућем тренутку.

1.3.3. ПЛАНКОВ ЗАКОН ЗРАЧЕЊА АПСОЛУТНО ЦРНОГ ТЕЛА

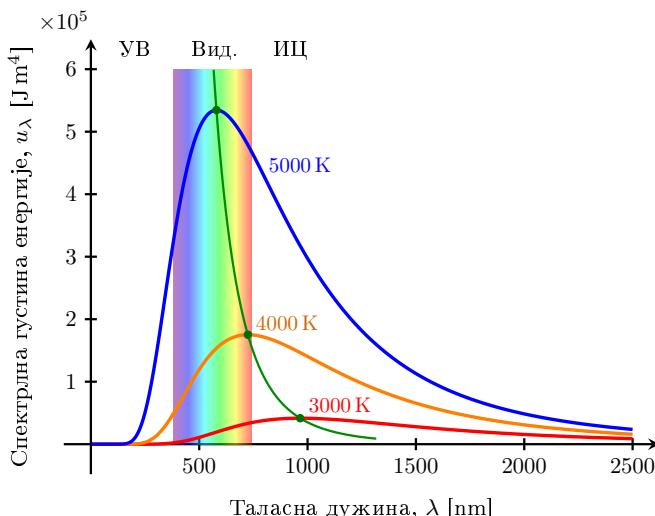
Свако тело на температури већој од апсолутне нуле зрачи енергију путем електромагнетних таласа. Апсолутно црно тело би било тело које апсорбује, без рефлексије, електромагнетно зрачење свих таласних дужина. Такође, оно емитује електромагнетно зрачење са карактеристичном расподелом фреквенција и таласних дужина за дату температуру. Спектрална густина енергија апсолутно црног тела, која представља енергију коју емитује јединична запремина црног тела у околини таласне дужине λ , за различите температуре је приказана на слици 1.9. Видимо да апсолутно црно тело загрејано до $T \approx 4000$ К највише зрачи електромагнетне таласе које људско око види као првеној боју, или на $T \approx 5000$ К као зеленој боју. На низим температурама максимум зрачења је у инфрацрвеној (ИЦ), а на вишим у ултраљубичастој (УВ) области.

У електродинамици се показује да је електромагнетно зрачење еквивалентно систему хармонијских осцилатора који осцилују одређеним фреквенцијама. Стога, можемо рећи да апсолутно црно тело представља скуп хармонијских осцилатора. Планк (нем. Max Planck, 1858-1947) је 1901. године поставио хипотезу која се односи на енергију ових осцилатора, познату као **постулат о квантовању**: за систем који осцилује фреквенцијом ν , једине дозвољене вредности енергије су $n\hbar\nu$, где је n цео број, а $\hbar = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s константа.

На основу овог постулата, црно тело може апсорбовати или емитовати само дискретне количине енергије, целобројне умношке неке најмање енергије, која је пропорционална фреквенцији електромагнетног зрачења:

$$\Delta E = nE_0 = n\hbar\nu = n\frac{hc}{\lambda} \quad (1.13)$$

Константа \hbar је универзална константа, која представља најмање дејство које постоји у природи и која је у част самог Планка названа Планкова



Слика 1.9. Спектрална густина енергије апсолутно црног тела загрејаног на различите температуре.

константа. Користећи постулат о квантовању, Планк је дошао до тачног израза за спектралну густину енергије апсолутно црног тела:

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/kT\lambda} - 1}, \quad (1.14)$$

Увођењем дискретности енергије, Планк уводи револуцију у физици и отвара низ нових могућности, те се стога сматра да је са овим открићем почeo развој модерне физике и постављен темељ за развој квантне механике.

1.3.4. ФОТОЕФЕКАТ

Фотоенефакат или фотоелектрични ефекат је појава емисије електрона са катоде, која је најчешће неки метал, под утицајем електромагнетног зрачења. Овај ефекат је експериментално открио Херц (нем. Heinrich Hertz 1857-1894) 1887. године, а теоријски објаснио Ајнштајн (нем. Albert Einstein 1879-1955) 1905. године.

Ајнштајн је развио Планкову идеју о енергији електромагнетних таласа, уводећи следећу претпоставку: светлост се преноси у порцијама, дискретним **светлосним квантима**. Квант светлости, касније назван **фотон**, фреквенције ν , носи енергију $h\nu$ и креће се брзином c . Photoелектрични ефекат се онда може објаснити као судар фотона и електрона у катоди. У овом судару енергија фотона се готово тренутно апсорбује и преноси на електрон. Електрон ову енергију троши да савлада привлачне сile у катоди, а вишак одлази на кинетичку енергију. На основу закона одржања енергије Ајнштајн је поставио једначину photoенефаката:

$$h\nu = A_i + \frac{mv_{max}^2}{2} \quad (1.15)$$

где је ν фреквенција фотона, A_i излазни рад електрона, који представља енергију потребну да се најслабије везани електрон избаци из катоде, док други члан са десне стране представља максималну кинетичку енергију избачених електрона. На основу ове једначине, следи да постоји минимална фреквенција светlostи за коју се јавља фотоефекат. Она се назива црвена граница, и светlost те фреквенције има енергију која је једнака излазном раду, што значи да је кинетичка енергија електрона једнака нули. Испод те фреквенције, светlost нема довољно енергије да избаци електроне и стога нема фотоефекта.

Увођењем $E_{max} = mv_{max}^2/2$ једначина (1.15) се може преуреđити:

$$E_{max} = h\nu - A_i, \quad (1.16)$$

тако да је очигледна линеарна зависност између кинетичке енергије електрона и фреквенције упадног зрачења. Цртањем зависности $E_{max} = f(\nu)$ добија се права чији је коефицијент правца Планкова константа. Управо је ову зависност Миликен (енг. Robert Millikan 1868-1953) експериментално потврдио 1916. године, што је био велики успех квантне теорије.

1.3.5. КОМПТОНОВ ЕФЕКАТ

Комптон (енг. Arthur Holly Compton 1892-1962) је 1923. године извео низ експеримената у којима је испитивао расејавања x-зрака при проласку кроз танки лист метала. Експериментално је добио везу између таласне дужине упадног зрачења (λ) и таласне дужине расејаног зрачења (λ') под углом β :

$$\lambda' - \lambda = 2 \frac{h}{m_0 c} \sin^2 \frac{\beta}{2} = 2\lambda_C \sin^2 \frac{\beta}{2}. \quad (1.17)$$

Величина λ_C се зове Комптонова таласна дужина, и представља комбинација три константе, Планкове константе h , масе мировања електрона m_0 и брзине светlostи c . Како је λ_C константа, промена таласне дужине расејаног зрачења ($\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$) не зависи од таласне дужине упадног зрачења, већ само од угла β . Поред тога, промена не зависи ни од врсте метала на коме се x-зраци расејавају, што указује да они не интерагују са атомима метала него са електронима.

Теоријско објашњење је предложио сам Комптон. Као и Ајнштајн код фотоефекта, он је пошао од претпоставке да се зрачење састоји од честица фотона, који имају масу мировања једнаку нули, одређену енергију $h\nu$ или и импулс p , који се може изразити преко таласних параметара, фреквенције ν , таласне дужине λ , и брзине светlostи c :

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.18)$$

Квалитативно објашњење ефекта је следеће: фотон се еластично судара са слабо везаним електроном и предаје му део своје енергије; енергија фотона после расејавања је мања од енергије пре расејавања; како је таласна дужина обрнуто пропорционална енергији расејани фотон има већу таласну дужину од упадног. Користећи ове претпоставке Комптон је теоријски

извео израз који даје разлику таласних дужина расејаног и упадног фотона, и који се потпуно слаже са експерименталном зависношћу у једначини 1.17.

Фотоефекат и Комптонов ефект су показали да постоје квантите светlosti, фотони, који се понашају као честице одређене енергије и импулса. То указује да је природа електромагнетног зрачења дуална, јер су таласне особине светlosti, попут дифракције и интерференције, уочене и детаљно проверене у бројним ранијим експериментима.

1.3.6. ТАЛАСНО-ЧЕСТИЧНИ ДУАЛИЗАМ

Де Брольи је 1924. године изнео идеју да честично-таласни дуализам, већ прихваћен за фотоне тј. електромагнетне таласе, заправо важи за све честице. То је исказао у форми постулата: свакој честици која има импулс $p = mv$ може се придржити талас чија је таласна дужина λ . При томе, веза између импулса и таласне дужине, има исти облик као у једначини 1.18 за фотоне:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (1.19)$$

Овај израз представља Де Больјеву једначину, и изражава универзалну двојност честица-талас.

У табели 1.4 су упоређене таласне дужине електрона, неutrona и атома хелијума са различитим кинетичким енергијама од 0,03, 1 и 10 000 eV. Веза између кинетичке енергије и импулса је позната $E_{kin} = p^2/2m$, па је уз $p = \sqrt{2mE_{kin}}$ таласна дужина израчуната по формулама:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}}.$$

Може се уочити, да са повећањем енергије таласна дужина опада. Такође, честице веће масе имају мању таласну дужину за исту енергију. Мања таласна дужина значи да објекат у већој мери испољава честичне у односу на таласне особине.

E_{kin} [eV]	λ [\AA]		
	e^-	n_0	He
0,03	71	1,6	0,83
1	12	0,29	0,14
10 000	0,12	0,0029	0,0014

Табела 1.4. Таласне дужине електрона, неutrona и атома хелијума са различитим кинетичким енергијама.

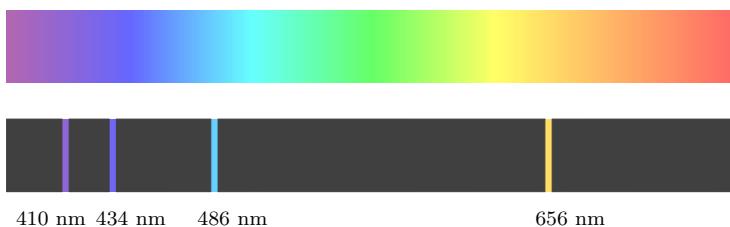
Макроскопским објектима се на исти начин може придржити таласна дужина. На пример за лопту масе 300 g која се креће брзином од 5 m/s, таласна дужина је:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = 4,4 \cdot 10^{-34} \text{ m}$$

Овако мала таласна дужина, значи да је таласне особине лопте практично немогуће уочити.

1.3.7. ЛИНИЈСКИ СПЕКТРИ АТОМА

Пре открића унутрашње структуре атома, научници су посматрали интеракцију електромагнетног зрачења и атома и експериментално добили спектре различитих елемената. Спектри представљају интензитет емитованог или апсорбованог зрачења у зависности од енергије. Они могу бити континуални, када зрачење има произвољне вредности енергије, и линијски, када се састоје од већег броја дискретних и раздвојених спектралних линија на одређеним енергијама. На слици 1.10 су дате ове две врсте спектара у видљивој области.



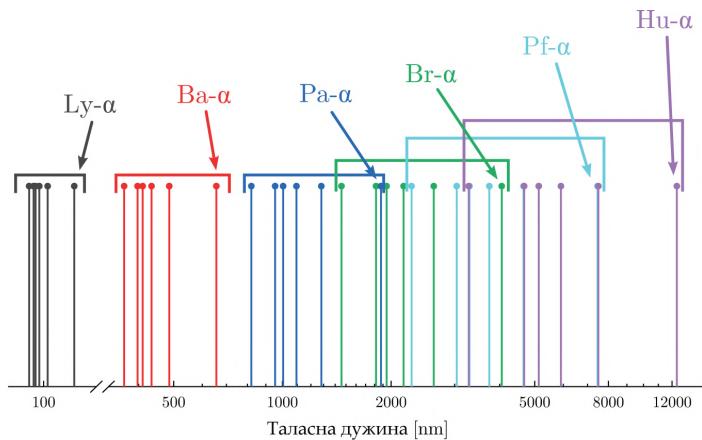
Слика 1.10. Континуални (горе) и линијски (доле) спектар.

Пример за континуални спектар је дуга, која настаје кад се сунчева светлост прелама кроз капљице кише и садржи све таласне дужине видљиве светlostи. С друге стране, уочено је да атоми под одређеним условима имају линијске спектре. Уз то, ове линије се не јављају без реда, већ су груписане и образују серије линија. То се најлакше запажа код најједноставнијег атома – атома водоника. Спектралне серије атома водоника могу сумирати Ридберговом (шве. Johannes Rydberg, 1854-1919) формулом:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) \quad (1.20)$$

где је R Ридбергова константа која износи $109\,677,576\text{ cm}^{-1}$, а n и k су произвољни цели бројеви за које важи $n < k$. Спектралне серије атома водоника су илустроване на слици 1.11.

Ове спектралне серије имају ознаке Ly, Ba, Pa, Br, Pf, Hu, и добиле су имена по научницима који су их први детектовали и то редом Лајманова, Балмерова, Пашенова, Брекетова, Пфундова и Хамфријева. У свакој појединачној серији, линије се обележавају словима грчког алфабета ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) идући од веће ка мањој таласној дужини. Из Ридбергове формуле се до спектралних серија долази тако што се за n у једначини ставе редом бројеви 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7, док се k мења тако да важи $n < k$. Прве четири линије Балмерове серије ($n = 2$) припадају видљивом делу електромагнетног спектра: Ba- δ = 410 nm (љубичаста), Ba- γ = 434 nm (плава), Ba- β = 486 nm (зелено-плава) Ba- α = 656 nm (црвена). Управо ове линије су представљене на слици 1.10 доле. Лајманова серија се налази у UV



Слика 1.11. Спектралне серије атома водоника, означене различитим бојама.
Таласна дужина је приказана на логаритамској скали.

док се Пашенова серија налази у инфрацрвеном делу електромагнетног спектра.