

Квантна механика и атом водоника

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

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:

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

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

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

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 редукovanу 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 остале 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 Н 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 решавања 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 дегенерисана. Слично, за дате вредности n и l постоји $(2l+1)$ дегенерисаних 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 водониконидни 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, квантизација долази природно у самом поступку решавања Шредингерове једначине, из захтева да таласна функција мора бити непрекидна (јер електрони не могу нестати 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 . Квантизација 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 , 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 дегенерисана. 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 кванти 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 довољно 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	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
m_s	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$
	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 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.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 али 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 водониконидних 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 $m \leq 0$. Придружени 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.

Нормиране 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 $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ придружени 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 $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 \mu} = 0.529 \text{ \AA}$ 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:

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

Придружени 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:

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

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:

$$L_0(x) = 1$$

$$L_1(x) = -x + 1$$

$$L_2(x) = x^2 - 4x + 2$$

$$L_3(x) = -x^3 + 9x^2 - 18x + 6$$

$$L_4(x) = x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24$$

$$L_5(x) = -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120$$

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:

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

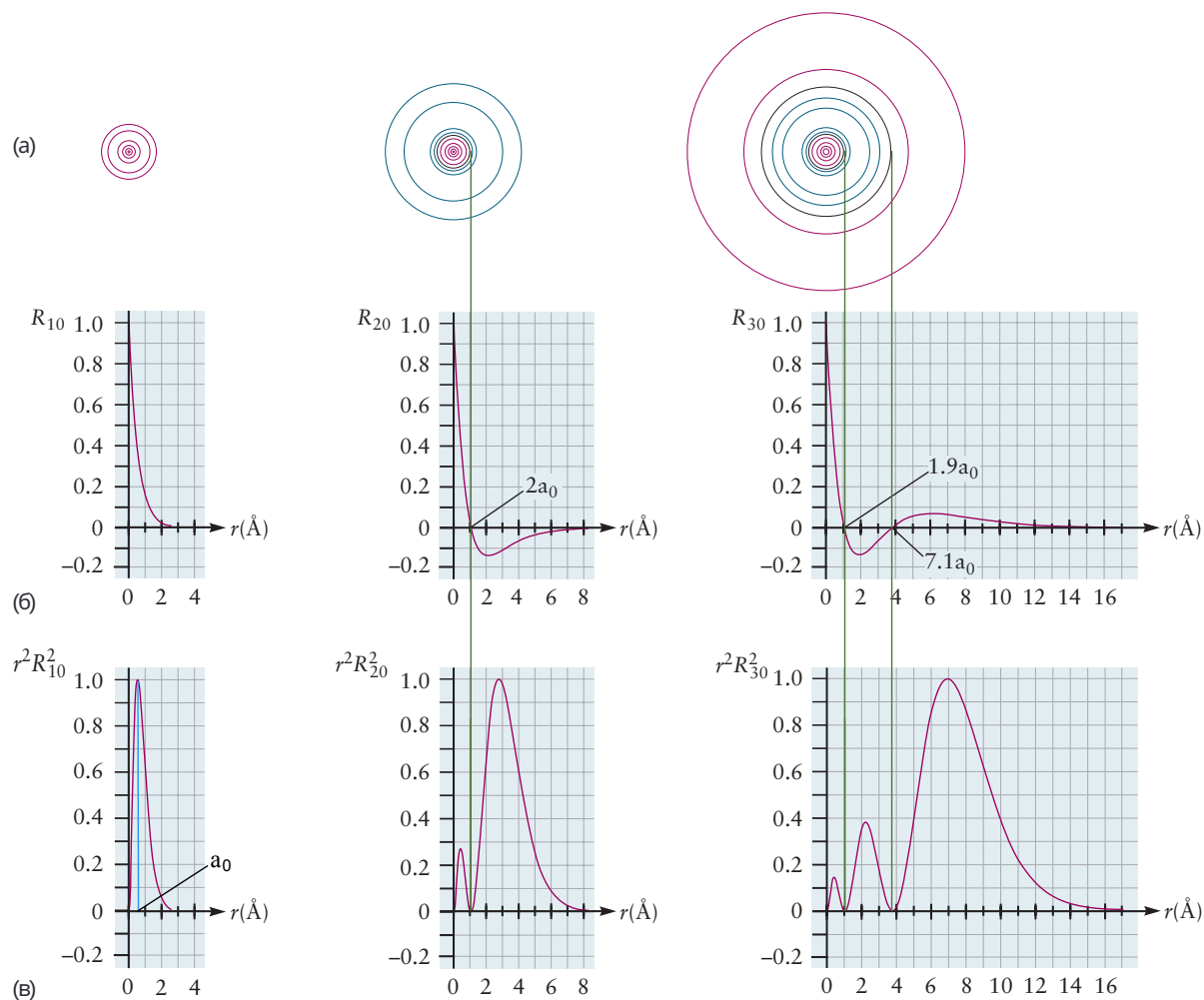
Табела 2. Атомске орбитале и одговарајуће енергије код атома водоника.

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.

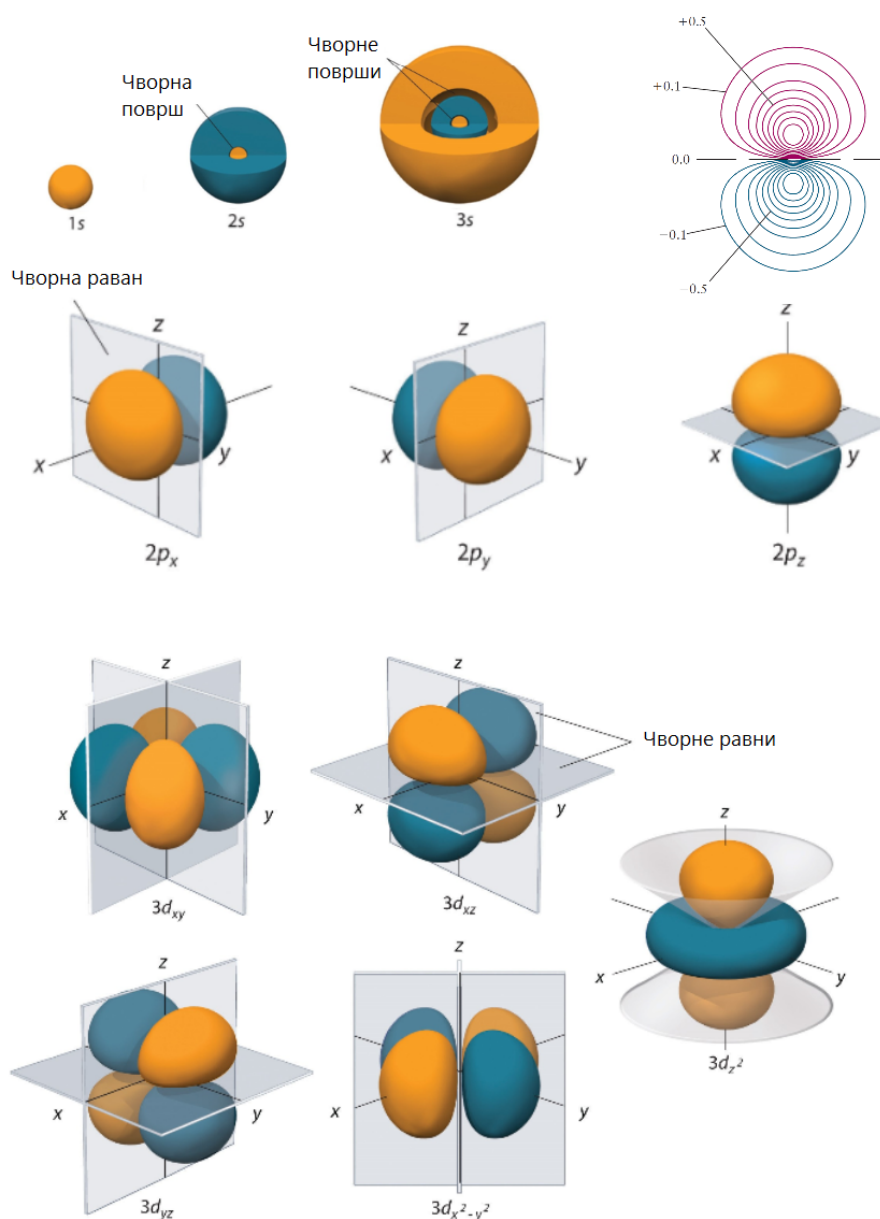


Слика 1. Различити графички прикази s орбитала (преузето из књиге [?]).

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(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 углова, 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 (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 са 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 (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 најниже 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.

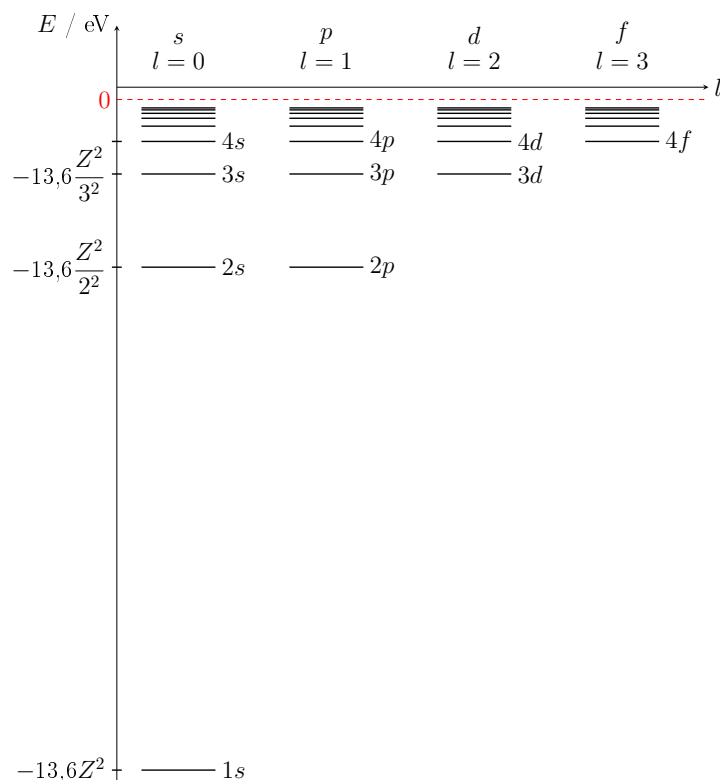
Коначно, долазимо до графичког приказа орбитала (слика 2) који се најчешће среће у уџбеницима. Шта представља површ неке орбитале и како се добија? То је већ поменуто изоповрш, тј. скуп тачка у којима ψ па самим тим и густина вероватноће $\psi^*\psi$ имају константну вредности, и која обухвата простор 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 углова, 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 сфери 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 језгра, 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 (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 атома, а енергија коју је потребно довести атому да би га јонизовали назива се енергија јонизације, E_{jon} . Стање најниже енергије за $n = 1$ је основно стање.



Слика 3. Енергетски нивои атома водоника и водониконидних 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 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_{jon} или већу, електрон има довољно енергије да савлада привлачну силу језгра, и напушта атом. За основно стање атома водоника енергија јонизације је $E_{jon} = E_{\infty} - E_1 = 13.6 \text{ eV}$.