

Вишеелектронски атоми

1 Вишеелектронски атоми

Шредингерова једначина за атом хелијума, атом 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 посматрати као два спојена атома водоника. Међутим, пети члан, који се односи на Кулонову интеракцију два електрона, зависи од тренутног растојања међу електронима, r_{12} , и доноси основну разлику вишеелектронских у односу на једноелектронске атоме и јоне. Услед постојања ове интеракције, Шредингерову једначину за вишеелектронске атоме није могуће егзактно решити.

Најгрубља апроксимација коју можемо узети је да потпуно занемаримо овај члан, међутим већ код 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 метод, која је посебно погодна за примену у хемији. Она представља почетну тачку за тачније али компликованије методе.

1.1 Хартријеве орбитале и стања атома

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

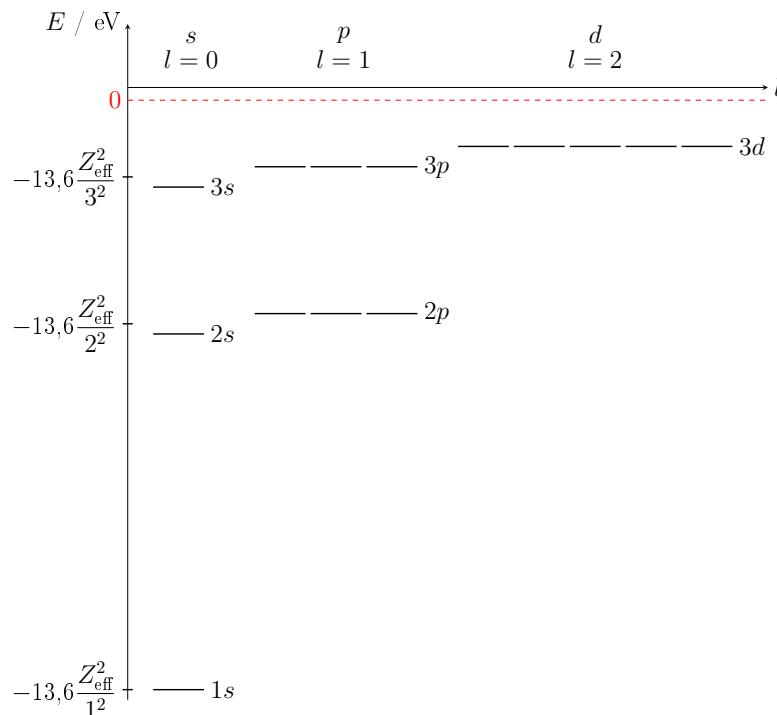
Под овим претпоставкама, сваки електрон се заправо креће као независна честица описана једноелектронском таласном функцијом. Укупна таласна функција, која представља стање вишеелектронског атома, добија се као производ ових једноелектронских орбитала. На пример, таласна функција атома литијум (${}_3\text{Li}$) 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 смештањем Z електрона у ове 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 придружити свакој Хартријевој орбитали. Радијална зависност орбитала вишеелектронских атома се разликује у односу на једноелектронске атоме зато

што се и ефективно поље разликује од Кулоновог поља, али квантни број n остаје добро дефинисан. Квантни бројеви (n, l, m) описују просторна стања електрона, и у сваком од ових стања, спинско стање електрона може бити $m_s = 1/2$ или $m_s = -1/2$. Дакле, за опис стања електрона у вишеелектронским атомима, као и код водоника, потребна су четири квантна броја (n, l, m, m_s) . Могуће вредности квантних бројева већ су дати у табели ??; 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.

1.2 Енергије орбитала

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

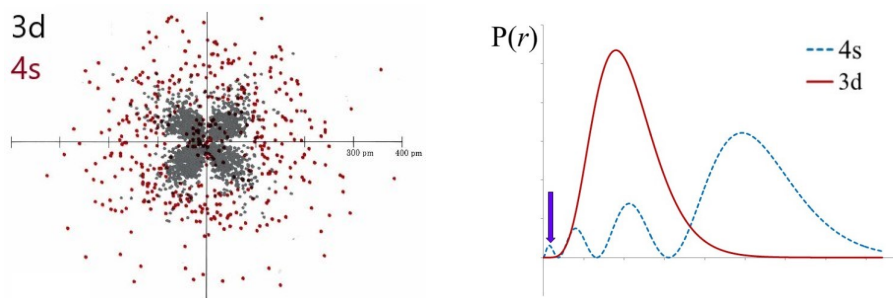


Слика 1. Енергетски нивои атома код вишеелектронских атома.

Оба ефекта се могу квалитативно објаснити увођењем **ефективног наелектрисања језгра** Z_{eff} уместо Z у једначину (?). Посматрајмо један електрон у атому. Остали електрони који су ближе језгру, заклањају језгро од овог електрона, и смањују наелектрисање језгра (од Z до Z_{eff}) које осећа овај електрон. За неутрални атом, Z_{eff} има вредности од максимално Z , за најближе електроне када нема заклањања, до минимално 1, када је присутно потпуно заклањање језгра од стране преостала $Z - 1$ електрона. Даље, зависност енергије од l (пored зависности од n)

може се објаснити различитим степеном заклањања у различитим подљускама. Већ смо поменули да електрони у s орбиталама могу више да пенетрирају кроз унутрашње љуске и да се могу наћи ближе језгру, у односу на електроне у p и d орбиталама. Последице, заклањање је најмање, Z_{eff} највеће и енергија најнижа за електроне у s орбиталама. Прорачуни показују да је редослед енергија Хартријевих орбитала у истој љусци $\varepsilon_{ns} < \varepsilon_{np} < \varepsilon_{nd} < \dots$. Ефекат заклањања може бити велики, тако на пример један електрон у $4s$ орбитали може имати знатно мању енергију него у $4p$ или $4d$ орбитали; може се чак догодити да има енергију мању и од електрона у $3d$ орбитали истог атома. Све то зависи од броја електрона у атому.

Као пример, на Слици 2 је представљена расподела вероватноће налажења електрона у $4s$ и $3d$ орбиталама у атому ванадијума. Иако се електрон у $4s$ орбитали у просеку налази даље од језгра него у $3d$ орбитали, мали део расподеле вероватноће за $4s$ орбиталу се налази веома близу језгра (црвене тачкице близу координатног почетка на слици лево и брег означен плавом стрелицом на слици десно). Када је тако близу језгра на електрон делује јака привлачна сила (у случају ванадијума она потиче од 23 протона), што има за последицу снижавање енергије електрона у $4s$ у односу на $3d$ орбиталу.



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

1.3 Електронске конфигурације

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

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

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

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

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

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

1. Принцип минимума енергије: за основно стање атома са атомским бројем Z , Хартријеве орбитале се ређају по растућим енергијама, и додаје се по један

електрон, почевши од орбитале са најнижом енергијом, све док се свих Z електрона не смести у орбитале. Укупна енергија стања атома се добија као збир енергија попуњених орбитала.

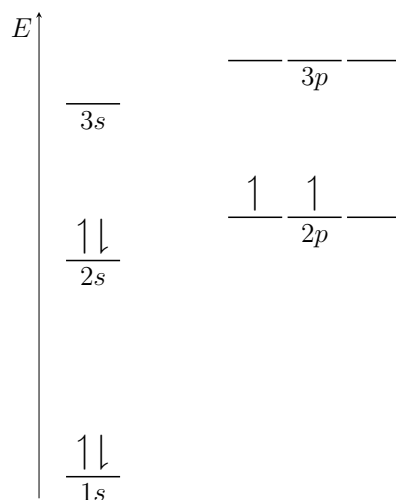
2. Паулијев принцип искључења: два електрона у атому не могу имати иста сва четири квантна броја (n, l, m, m_s) . Еквивалентан израз је да свака Хартријева атомска орбитала (описана са три квантна број n, l и m) може садржати максимално два електрона, и то један са спином горе, $m_s = 1/2$, и други са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

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

Од водоника до аргона - елементи из прве три периоде

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, рецимо $2p_y$ или $2p_z$, орбиталу. На основу Хундовог правила знамо да се електрони смештају у различите орбитале. Дакле, конфигурација основног стања атома С је $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, или $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_z^1$ или $1s^2 2s^2 2p_y^1 2p_z^1$, пошто су све три $2p$ орбитале еквивалентне. Најчешће користимо скраћени запис $1s^2 2s^2 2p^2$. Електронске конфигурације се сликовито могу приказати као на слици 3. Стрелице на



Слика 3. Електронска конфигурација угљеника.

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 $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$. Електронске конфигурације елемената из прве три периоде су:

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
$[\text{Ne}] 3s^1$	$[\text{Ne}] 3s^2$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

1.3.1 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 свих елемената из четврте периоде, а потом и кратку дискусију. Електронске конфигурације су (ради прегледности изостављен је симбол $[\text{Ar}]$ испред сваке конфигурације):

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

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

Почевши од Sc па надаље, прорачуни предвиђају да је $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$. Попуњавање прво $3d$ орбитале дало би конфигурације $[\text{Ar}] 3d^3 4s^0$ за Sc, $[\text{Ar}] 3d^4 4s^0$ за Ti, $[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$ за V и тако редом све до $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0$ 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 $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$. Потребно је упоредити енергију атома у овом стању и у претходно претпостављеном $[\text{Ar}] 3d^3 4s^0$. У ту сврху на збир енергија попуњених једноелектронских орбитала морамо додати и енергију електростатичког одбијања између електрона. Услед пенетрације кроз унутрашње љуске, електрони у $4s$ орбитали имају више простора у односу на компактнију $3d$ орбиталу (погледати слику 2). Енергија одбијања два електрона у $3d$ у односу на $4s$ орбиталу превазилази раз-

лику у њиховим енергијама ($\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$). Као резултат, конфигурација $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ има нижу енергију, и она представља основно стање Sc. Слично разматрање, минималне енергије атома као целине, предвиђа електронске конфигурације $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$ за Ti до $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$ за Zn, које су у складу са експерименталним чињеницама. Уочите, да је у свим случајевима када су попуњена обе, $3d$ и $4s$ орбитале, исправно писати прво $3d$ па онда $4s$ орбиталу, јер $3d$ орбитала има нижу енергију.

Ипак, експерименти показују да се хром и бакар не уклапају у овај образац. У свом основном стању хром има конфигурацију $3d^5 4s^1$ (не $3d^4 4s^2$), и бакар $3d^{10} 4s^1$ (не $3d^9 4s^2$). Слични изузеци се могу наћи и у петој периоди. На пример, конфигурација основног стања рутеријума је $[\text{Kr}]4d^7 5s^1$ (не $[\text{Kr}]4d^6 5s^2$). У шестој периоди, са лантаноидима почиње попуњавање $4f$ орбитале. Електронске конфигурације одређене на основу прорачуна и експеримената, могу се углавном добити претпостављајући следећи редослед попуњавања орбитала $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$. Међутим, енергије $4f$, $5d$ и $6s$ орбитала су јако блиске код елемената шесте периоде, тако да постоји доста изузетака од овог „стандардног“ 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 $[\text{Kr}]$ у 6. периоди и $[\text{Xe}]4f^{14}$ у 7. периоди, осим код La који нема f електроне):

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
$5d^1 6s^2$	$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 5s^2$	$5d^5 6s^2$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10} 6s^2$

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

Закључак: Електрони у атому не бирају у коју ће орбиталу бити смештени, нити се експериментално може измерити да се електрон налази у некој од орбитала, јер је орбитала теоријски појам. Електронска структура атома је последица свих интеракција у њему. Највећи допринос даје Кулонова интеракција, али она није једина. Оно што се експериментално може мерити је, на пример, енергија коју је потребно довести сваком од електрона да би напустио атом. На тај начин се добија (фотоелектронски) спектар са пиковима на одређеним енергијама. Задатак теорије је да објасни овај спектар. Примена Хартријевог метода води једноставном моделу, чији се резултати сажето приказују у виду електронских конфигурација, и помоћу кога се може објаснити експериментални спектар. Енергије Хартријевих орбитала се у доброј мери слажу са енергијама на којима се јављају пикови. Поред тога, на

основу овог модела лако можемо објаснити и предвидети бројне особине атома. То су разлози због којих се Хартријев метод користи.

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