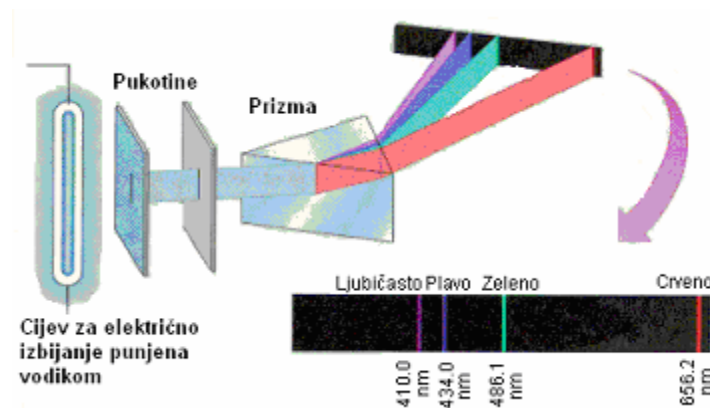


ELEKTRONSKA STRUKTURA ATOMA

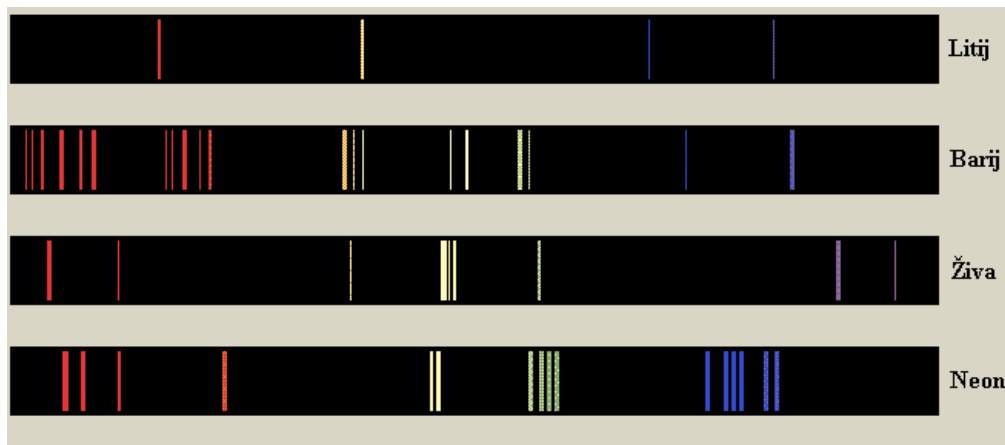
Najjednostavnija metoda istraživanja elektronske strukture atoma je **spektroskopija**, u ultraljubičastom i vidljivom, te u infracrvenom području spektra elektromagnetnog zračenja: emisijska spektroskopija i apsorpcijska spektroskopija



Emisijski spektroskop i emisijski spektar vodika.

U emisijskom spektru vodika otkrivene su **4** snažne, vidljive linije.*

Na sljedećoj slici pokazani su emisijski spektri vidljivog područja za još neke elementarne tvari:



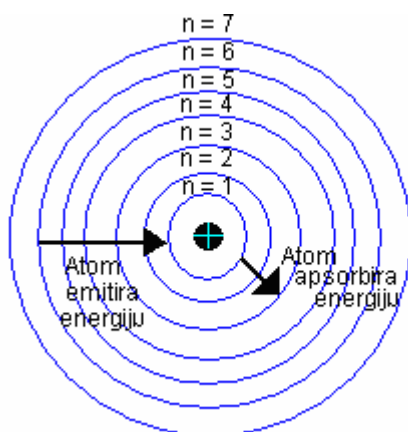
* Svaka od njih zadovoljava opću jednadžbu:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

u kojoj su n_1 i n_2 cijeli brojevi a R_H je $1.09678 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$.

Usporedno sa širenjem spoznaja o subatomske česticama, posljednjih godina pretpošlog stoljeća istraživani su zakoni **valentnosti**, koji se odnose na **broj veza koje može stvoriti jedan atom** (američki kemičar Gilbert Newton Lewis (1875.-1946.) uvodi pojam *kovalentne veze*; spareni elektroni različitih atoma povezuju atome koji time postižu elektronsku konfiguraciju plemenitih plinova); a koncept valencije je uskoro interpretiran kroz *elektronsku strukturu atoma*.

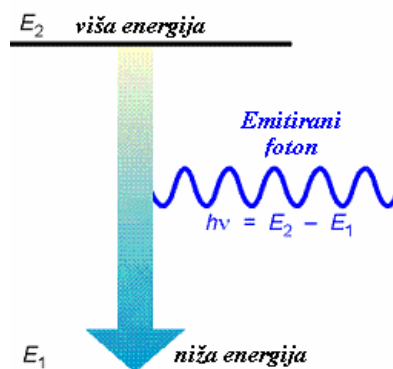
- Britanski fizičar Ernest Lord Rutherford (1871.-1937.) uvodi analogiju atoma s minisolarnim sustavom.
- Teorijski problem: prema Clerk Maxwellovim zakonima elektromagnetizma, gibajući naboj elektrona morao bi čitavo vrijeme emitirati elektromagnetno zračenje i time gubiti energiju.
- Danski fizičar Niels Bohr (1855.-1962.), je predložio model vodikovog atoma koji objašnjava opaženi spektar a temelji se na sljedećim pretpostavkama:
 - Elektron **kruži** oko vodikove jezgre u **orbitama**.
 - **Energija** elektrona je srazmjerna s njegovom udaljenošću od jezgre.
 - Dozvoljene su samo orbite točno određene energije – tj., energija je **kvantizirana**
 - Dozvoljene su one orbite za koje je kutni moment elektrona **cjelobrojni umnožak Planckove konstante** podijeljen s 2π .
 - **Apsorpcijom** kvanta (fotona) elektromagnetnog zračenja (svjetlosti) elektron preskače u orbitu **veće** energije a **emisijom** zračenja elektron pada u orbitu **manje** energije.
 - Energija emitirane svjetlosti upravo je jednaka energijskoj **razlici** dviju orbita.



Dakle, Bohr na temelju kvantne teorije uvodi pojam **stacionarne orbite** elektrona i to samo **kružne** orbite određene temeljnim kvantnim brojem ***n***. Orbitalni kutni moment elektrona je cijelobrojni umnožak određene temeljne veličine, a kad je

taj uvjet zadovoljen nema emisije zračenja. Zračenje je emitirano jedino kad elektron prelazi iz više u nižu stacionarnu orbitu, a energija zračenja je dana Bohrovim izrazom

$$E = h\nu = E_{\text{više}} - E_{\text{niže}}.$$



- Njemački fizičar Arnold Sommerfeld (1868.-1951.) uvodi eliptičnost orbita karakteriziranih drugim kvantnim brojem....
- Ove teorije zamjenjene su uspješnijim teorijskim pristupom atomu i molekuli (**kvantna teorija**) temeljenom na dualnoj prirodi elektrona (materije) – korpuskularnoj i valnoj – odnosno na primjeni **kvantne mehanike**.

KVANTNA TEORIJA - skup pretpostavki razvijenih matematičkom primjenom kvantne mehanike.

KVANTNA MEHANIKA - ili *novi* pogled na svijet

Temeljni koncepti kvantne mehanike važni za kemiju jesu:

- **dualna priroda materije i zračenja**
- **načelo neodređenosti**
- **kvantizacija određenih svojstava (energije, prostora, ...)**
- **Paulijevo načelo.**

Dualnost u prirodi

Fotoelektrični učinak je potvrdio dualnu prirodu svjetlosti (elektromagnetog zračenja) – *zašto ne bi vrijedio obrat?*

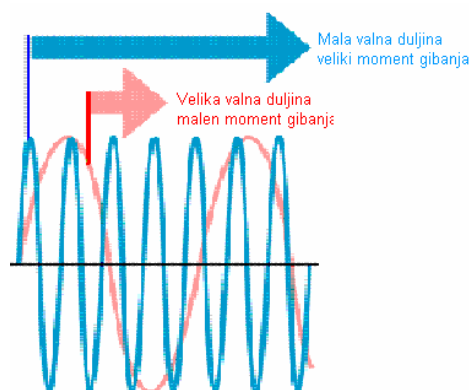
Francuski fizičar Louis Victor Prince de Broglie (1924.) predlaže dvojnost prirode čestica::

“čestica je u svezi s valom”.

Zraka čestica mase **m** i brzine **v** (<300000 km/s) ima **svojstva vala** valne duljine **λ**:

$$\lambda = \frac{h}{m \times v} = \frac{h}{p}$$

p je količina (moment) gibanja čestice, **h** je Planckova konstanta (**6.6208×10^{-34} J's**).



Ovom jednađbom može se pokazati:

Valne duljine kod svih osim najmanjih tijela su mnogo kraće od veličine objekta.



Fizički makro-objekti imaju dobro definirane granice dok submikro nemaju.



Atomi zbog svoje mase u većini pokusa ne pokazuju valna svojstva!



Elektron pri lako ostvarivoj brzini od 100 km/s ima još uvijek λ koja daleko premašuje njegov promjer (do promjera atoma)!*



Zraka elektrona može biti difraktirana na atomima kristalne rešetke.

Kombiniranje de Broglieove jednađbe s Bohrovom definicijom orbite elektrona daje:

$$2r\pi = n\lambda \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{2r\pi}{n}$$



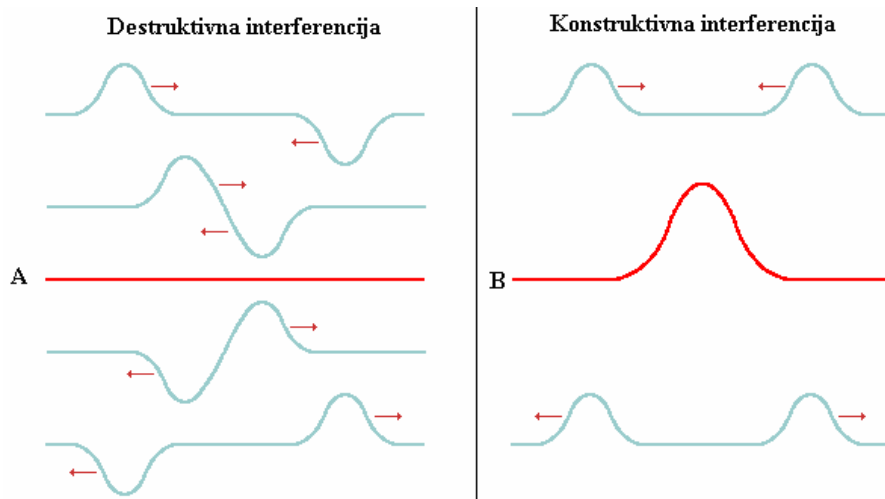
$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Jednađba pokazuje da je **kutnoorbitni kvantni moment gibanja elektrona** ($p = mvr$) umnožak cijelog broja i $h/2\pi$.

Valni koncept omogućuje jednostavno objašnjenje Bohrovog postulata o kvantnom broju n !

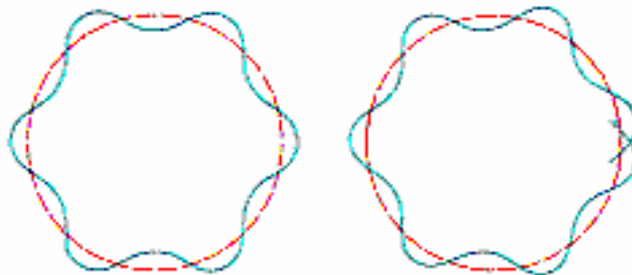
* Pri takvoj brzini elektron se ponaša kao da je “proširen” do veličine atoma: zraka takvih elektrona može se ogibati (difraktirati) na sređenom nizu atoma u kristalu na način kako se vidljivo svjetlo ogiba na optičkoj mrežici. Najpoznatiji način korištenja valnih svojstava elektrona je u elektronskome mikroskopu, čija upotreba se temelji na činjenici da je valna duljina elektrona mnogo kraća od one vidljive svjetlosti a to omogućuje elektronskoj zruci otkrivanje detalja na odgovarajuće sitnijoj skali.

Jednostavno objašnjenje razloga postojanja kvantnog broja n - interferencija valnih funkcija



Pri susretu dva valna titraja koja putuju žicom, amplitude im se zbrajaju stvarajući rezultatni oblik titraja. Ako su titraji jednake amplitude a putuju nasuprotnim stranama žice, zbroj njihovih amplituda u mjestu susreta je nula, odnosno žica će se izravnati (A). To se zove *destruktivna interferencija* jer su amplitude valova smanjene, odnosno u ovom slučaju poništene. Ako su titraji jednake amplitude a putuju istom stranom žice, zbroj njihovih amplituda je udvostručena vrijednost pojedinačne amplitude (B). Jačanje amplitude se zove *konstruktivna interferencija*.

U **atomu** je također moguća konstruktivna ili destruktivna interferencija elektronskog (stojnog) vala.



Samo određene vrijednosti valne duljine elektronskog vala (primjer lijevo) zadovoljavaju uvjet stojnog vala i nema destruktivne interferencije. Sve ostale vrijednosti λ dovode do postepenog poništenja vala zbog destruktivne intergerencije.

Načelo neodređenosti

Godine 1927., njemački fizičar Werner Karl Heisenberg (1901. – 1976.) uvodi načelo neodređenosti prema kojem umnožak *neizvjesnosti položaja* $(\Delta x)^*$ i *neizvjesnosti količine*

* Neizvjesnost položaja elektrona određena je njegovom valnom duljinom.

gibanja (Δp) čestice može biti približno jednak ili veći od h . Navedeno načelo može se matematički uobličiti u jednadžbu:**


$$\Delta x \times \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad \Rightarrow \quad \Delta q \times \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m} **$$

To načelo pokazuje da bez obzira koliko postupak mjerenja bio usavršen, nije moguće istovremeno odrediti točan položaj i moment gibanja (a time i brzinu) čestice.

Važan korak u razumijevanju tog načela su valnočestična dualnost u prirodi odnosno DeBroglieva hipoteza. Na razini atomskih veličina, čestice se više ne može promatrati kao čvrste sfere, jer što je čestica manja njena valna svojstva postaju sve naglašenija.#

* U mnogim knjigama nađene su netočne inačice ove jednadžbe koje umjesto \hbar ($= h/2\pi$) upotrebljavaju Planckovu konstantu h zanemarujući faktor 2 (Cassidy, D. "Certain of Uncertainty." Ch. 12 in *Uncertainty: The Life and Science of Werner Heisenberg*. New York: W. H. Freeman, p. 234, 1991. i Pais, A. "The Uncertainty Relations, with a Look Back at the Correspondence Principle." §14(d) in *Niels Bohr's Times: In Physics, Philosophy, and Polity*. Oxford, England: Oxford University Press, p. 305, 1991.). U svom originalnom radu Heisenber ne pokušava tako strogo odrediti točnu vrijednost desne strane nejednadžbe nego rađe koristi fizičke činjenice da pokaže kako je neizvjesnost između dviju povezanih (konjugiranih) mehaničkih varijabli približna Planckovoj konstanti (Heisenberg, W. "Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik." *Z. für Phys.* **43**, 175, 1927., jedn. 1).

** Jedna od zanimljivih posljedica načela neodređenosti je činjenica da atomi u kristalima na 0 K moraju vibrirati barem toliko (*nulta energija vibracije*) da se preciznost kojom možemo izmjeriti njihov položaj ograniči na <100%.

Sinusnom valu  valne duljine λ , pretpostavimo točno poznavanje momenta gibanja: $p = \frac{h}{\lambda}$.

Međutim valna funkcija a time i vjerojatnoća nalaženja čestice (kvadrat amplitude valne funkcije u bilo kojoj točki, $|\psi(x)|^2$) rasprostiru se jednolično u cjelokupnom prostoru, a to znači da je p (time i brzina) određen točno dok je položaj, odnosno prostorna koordinata x , *potpuno neizvjesna*.

Drua moguća krajnost je valna funkcija čestice s *točno poznatom* prostornom koordinatom x , odnosno poznatog položaja, a koja je predstavljena usko položenom amplitudom, odnosno nultom amplitudom funkcije svuda uokolo osim u položaju čestice.



Ova posljednja valna funkcija može nastati interferencijom velikog („beskonačnog“) broja valova različitih valnih duljina pri čemu će nastati *interferencijski* uzorak u kojem se val lokalizira.

Za *konačan* broj superponiranih valova može se lokalizaciju vala pokazati na sljedeći način:

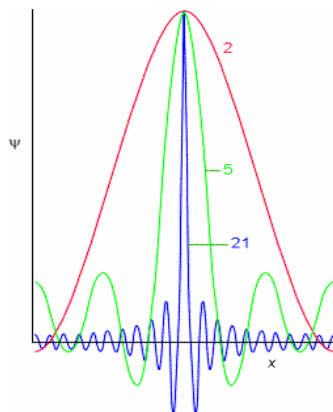
Primjena načela neodređenosti

Razmotrimo **koloidnu** česticu promjera **1000 nm** i mase 6×10^{-16} kg. Pretpostavimo da je mjerena točnost položaj **1 nm** (razlučenje elektronskog mikroskopa je 10^{-9} m) i procijenimo granicu **neizvjesnosti brzine** kretanja čestice.

$$\Delta q \times \Delta v \geq \frac{\hbar}{2m}$$

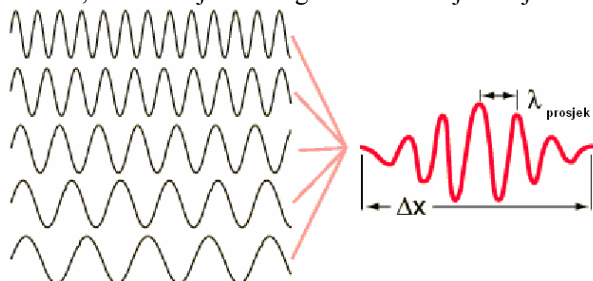
$$\Delta v \geq \frac{h}{4 \times \pi \times m \times \Delta q} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s} (= \text{kg} \times \text{m}^2 \times \text{s}^{-1})}{4 \times 3.14 \times 6 \times 10^{-16} \text{ kg} \times 10^{-9} \text{ m}} = \mathbf{10^{-10} \text{ m s}^{-1}}.$$

S takvom neizvjesnosti brzine, položaj čestice nakon 1 sekunde bio bi neodrediv unutar 2×10^{-10} m ili 0.2 nm. To je samo **0.02% promjera čestice** te načelo neodređenosti ne predstavlja problem za određivanje veličine takvih čestica. Za molekulne čestice, neodređenost postaje znatno veći problem pri određivanju veličine.



Primjer valne funkcije čestice nastale superponiranjem **2, 5 i 21** valnih funkcija. Smanjenje broja interferirajućih valnih funkcija uzrokuje veću valnu duljinu, odnosno **neizvjesniju** lociranost čestice (vjerojatnoća nalaženja čestice jednaka je kvadratu vrijednosti te funkcije u nekoj točki).

Za velik broj superponiranih valova, lokalizacija vala izgleda kao na sljedećoj slici:



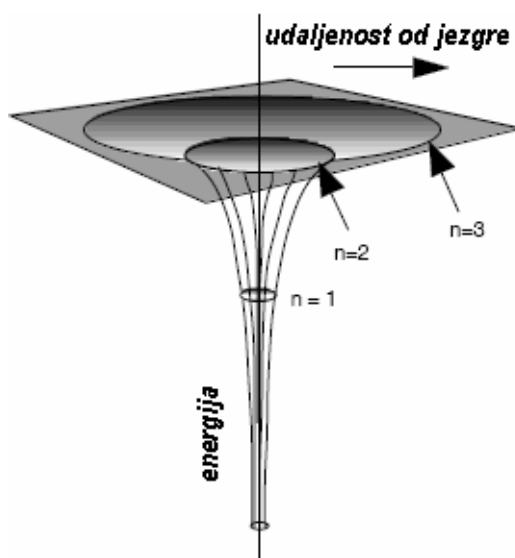
Velik broj superponiranih valnih duljina daje lokaliziraniji «**valni paket**».

Svaka **različita valna duljina** predstavlja **različitu vrijednost količine gibanja** pa se time prema de Broglieovoj jednadžbi ($p=h/\lambda$) proširuju interval mogućih vrijednosti količine gibanja, odnosno **p** postaje **neizvjesniji**. Možemo zaključiti da je svakom **smanjivanju Δx** inherentno i neizbježno **povećanje Δp** (i vice versa).

Zašto elektron ne padne u jezgru?

Ako je elektron *negativno* nabijena čestica morao bi s vremenom pasti u *pozitivno* nabijenu jezgru. Međutim, atomi su stabilne čestice a to znači da se taj scenarij ne događa! Kako možemo objasniti navedenu suprotnost?

Prostor oko atomske jezgre možemo zamisliti kao izuzetno malen ljevjak čije stjenke odgovaraju području elektrostatskog privlačenja koje mora biti savladano da bi elektron izletio iz toga prostora. Kad je elektron privučen prema jezgri kulonskim elektrostatskim silama, volumen u kojem se može kretati naglo se smanjuje i zbog toga je poboljšano naše poznavanje njegovog položaja.



Heisenbergovo načelo neodređenosti kaže da poboljšavanjem poznavanja položaja elektronu raste neizvjesnost brzine njegova kretanja (tj. raspon njegove **kinetičke** energije raste). Zbog ljevkastog izgleda prostora u kojem je elektron lociran, kinetička energija mu raste **brže** nego što mu pada potencijalna energija (zbog privlačenja s jezgrom suprotnog naboja), i u određenom trenutku elektron će biti odbačen u prostor minimalne dozvoljene kinetičke energije koja je izjednačena s njegovom potencijalnom energijom. Taj prostor odgovara orbitali **najstabilnije** ljuske čiji $n = 1$.