

Schrödingerova jednadžba

Austrijski fizičar Erwin Schrödinger (1887.-1961.) formulira 1926. jednadžbu koja kao rješenje daje *valnu jednadžbu*. **Schrödingerova jednadžba predstavlja postulat jednako kao i Newtonove jednadžbe gibanja ili zakon o očuvanju energije u klasičnoj mehanici.**

Za slobodnu česticu, kakav je elektron u zruci, valna funkcija ψ (psi) ima valnu duljinu koju daje de Broglieva jednadžba.

Za elektron privučen centralnim nabojem u određen prostor (kao elektron u atomu) prihvatljiva rješenja su moguća samo za određene vrijednosti energije.* Kažemo da su energija i neka druga svojstva takvog elektrona (napr. kutni moment) **kvantizirana**.

Schrödingerova jednadžba je **diferencijalna jednadžba stojnog vala**, ključna za diskusiju o elektronima, atomima i molekulama.

Za jednostavan slučaj čestice mase m koja se kreće u jednodimenzionalnom dijelu prostora (napr. po osi x) gdje joj je V potencijalna energija, ukupna energija dana je pribrajanjem i kinetičke enerije:

$$E_{\text{uk}} = E_k + V.$$

Na primjeru klasičnog harmonijskog titrala (oscilatora), očuvanje energije (iz Newtonovog zakona $F = ma = -kx$) daje:

$$E_{\text{uk}} = (mv^2 + kx^2)/2$$

Očuvanje energije za kvantni harmonijski-oscilator daje Schrödingerova jednadžba:

* Istovremeno su objavljene tri naoko različite teorije koje su razmatrale ovu materiju. To su bile Schrödingerova valna mehanika, Heisenbergova matrična mehanika i nešto apstraktnija Diracova teorija. Pokazalo se da su one matematički ekvivalenti pa se i danas uspješno primjenjuju. Najlakše je vizualizirati Schrödingerovu koja se temelji na logičnoj pretpostavci da je ukupna energija elektrona zbroj kinetičke i potencijalne:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{-e^2}{r} = E$$

U toj jednadžbi m je masa elektrona u mirovanju, v je brzina njegova kretanja, e je naboj elektrona, tj. -1.69×10^{-19} C, a r je udaljenost elektrona od protona. Prvi pribrojnik predstavlja kinetičku a drugi potencijalnu energiju elektrona u atomu. U kvantnoj mehanici je lakše raditi s jednadžbama koje umjesto brzine koriste moment (veličinu ili zamah) gibanja ($p = mv$), tj.

$$\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = E$$

To je još uvijek potpuno klasičan izraz. Sljedeći korak je odlučujući za uvođenje valnih svojstava materije. Na obje strane jednadžbe koja opisuje položaj i moment gibanja elektrona u svakom dijelu prostora uvodi se funkcija obilježena s Ψ (psi). Ona modulira jednadžbu kretanja elektrona tako da naglašava činjenicu da se u nekim dijelovima prostora elektron odražava naglašenije nego u drugim! To vodi danas slavljenoj Schrödingerovj jednadžbi:

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \right) \Psi = E\Psi$$

$$E_{uk} = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

Za prelaz u valnu jednadžbu, fizičke varijable se preoblikuju u "operatore", tj. $p \rightarrow \frac{\hbar \partial}{i \partial x}$, odnosno

$$E\Psi = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} \Psi + V(x)\Psi,$$

gdje $\hbar = h/2\pi$.

Schrödingerova jednadžba uvodi **valnu funkciju** (Ψ) elektrona u koordinatnome sustavu (napr. kartezijski sustav sa x, y i z koordinatama), tj. u **trodimenzionalnom** prostoru.

Ona pokazuje da se **ukupna energija** takve čestice sastoji od **kinetičke** (prvi pribrojnik) i **potencijalne** (drugi pribrojnik koji ovisi o okolini u kojoj se elektron nalazi) energije.

Kao u bilo kojem drugom sustavu koji se sastoji od stojnog vala gdje moraju biti primjenjeni određeni granični uvjeti, ograničenja su nužno primjenjiva i na Ψ . Glavna ograničenja na Ψ jesu:

- da vrijednost Ψ mora težiti nuli kada se elektron beskonačno udalji od jezgre, te
- da je funkcija Ψ neprekinuta (kontinuirana).

Za trodimenzionalni prostor jednadžba postaje:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \Psi = E \Psi$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \Psi = E \Psi$$

gdje ∇^2 predstavlja operator **dvostrukog parcijalnog deriviranja** po koordinatama x, y i z.

Dio jednadžbe u zagradi poznat je kao Hamiltonov operator (**Hamiltonian**) (po irskom matematičar Sir William Rowan Hamilton, 1805.-1865.), pa se jednadžbu može sažeti u oblik:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

E je vlastita (karakteristična) vrijednost Hamiltonovog operatora (tj. energija postaje Hamiltonian) dok je Ψ **vlastita (karakteristična) vrijednost njegove funkcije**. Kinetička i potencijalna energija su transformirane u Hamiltonian koji djeluje na valnu funkciju Ψ da generira razvoj valne funkcije u prostoru i vremenu. Poznavanje Ψ pak omogućava izračunavanje dozvoljenih vrijednosti E , odnosno rješavanje diferencijalne jednadžbe po Ψ i

\hat{H} daje prihvatljiva rješenja samo za određene vrijednosti E tzv. **vlastite vrijednosti jednadžbe** odnosno sustava.

Da zaključimo, Schrödingerova jednadžba predviđa buduće ponašanje dinamičkih sustava na atomskoj razini. To je valna jednadžba u smislu valne funkcije koja analitički precizno predviđa vjerojatnoću događaja ili ishoda. Vidjet ćemo kasnije da iako podroban ishod nije striktno određen, za veliki broj događaja Schrödingerova jednadžba može vrlo točno predvidjeti raspodjelu rezultata.

Kvantizacija

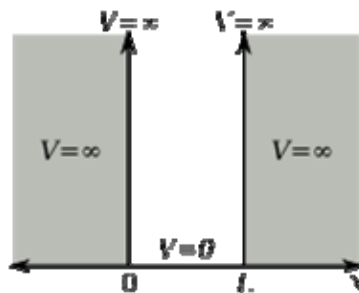
Način kako kvantizacija energije proizlazi iz Schrödingerove jednadžbe može se pokazati na primjeru čestice ograničene na jednodimenzionalni prostor stalne potencijalne energije ograden s dva nepropusna zida, tzv. **čestica u kutiji** (prihvatljiva valna funkcija tog sustava mora biti slična prihvatljivim stanjima vibrirajuće violinske žice, bez odmakâ pri zidovima i sa stojnim valom koji je opisan cijelim brojem **polovina** valnih duljina između zidova).

Da bi u „kutiji“ postojao cijelobrojni niz polovina valnih duljina, valna duljina λ valne funkcije ψ mora zadovoljavati uvjet: $n \times \frac{1}{2}\lambda = L$, gdje je n cijeli broj a L razmak između zidova kutije.

Valovi valne duljine $\lambda = 2L/n$ imaju matematički oblik funkcije

$$\psi = \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin \frac{n\pi x}{L}.$$

* U klasičnoj fizici rješenje čestice u kutiji je jednostavno: čestica se kreće pravocrtno stalnom brzinom do sudara sa zidom i njenog odbijanja. Razmatranje na kvantno-mehaničkoj razini daje zanimljivije rješenje. U fizičkom smislu, čestica u kutiji je definirana kao točkasta čestica u kutiji, nulte potencijalne energije. Na zidovima kutije potencijalna energija raste u beskonačnost, tj. zid je za nju neprobojan.



Unutar kutije potencijala nema, a na zidovima je beskonačan.

Rješenje Schrödingerove jednadžbe za česticu u kutiji pokazuje njeno kvantno ponašanje, a vrlo je ilustrativno jer to ponašanje nije sustavu „nametnuto“ nego prirodno izrasta iz početnih uvjeta (za razliku od kvantnih

skokova u Bohrovom atomu) i svojstava „valnih“ sustava. Vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba se može napisati kao:

$$E\Psi(x) = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} \Psi + V(x)\Psi$$

S obzirom da unutar kutije čestica nema potencijala, tj. unutar kutije potencijalna energija $V(x) = 0$, (samo za $x = 0$ i $x = L$ potencijal postaje beskonačan), gornja jednadžba se reducira u dobro proučenu diferencijalnu jednadžbu:

$$E\Psi(x) = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} \Psi$$

Ta jednadžba ima opće rješenje oblika:

$$\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad \text{ i } \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

A i B mogu biti bilo koji kompleksni brojevi a k mora biti realan broj jer je E realan broj. Da bismo našli specifično rješenje u razmatranom slučaju, nužno je definirati odgovarajuće granične uvjete, odnosno naći vrijednosti A i B koje zadovoljavaju te uvjete. Za $x = 0$ i $x = L$, $\Psi(x) = 0$ jer se čestica odbija od zidova kutije (visoki potencijal), odnosno vjerojatnoća da je tu nađemo je beskonačno mala, odnosno $0 = |\Psi(x)|^2$. To je jedino moguće ako $\Psi(0) = 0$ i $\Psi(L) = 0$.

Uz ove uvjete, za $x = 0$ mora vrijediti da $B = 0$ jer $\cos(0) \neq 0$, pa valna funkcija ima oblik:

$$\Psi(x) = A \sin(kx)$$

pa za $x = L$ vrijedi

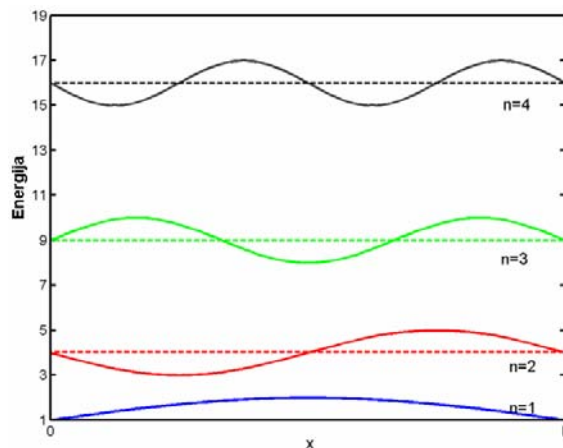
$$\Psi(L) = A \sin(kL) = 0.$$

Jedno od rješenja za taj slučaj je $A = 0$, no to rješenje bi značilo da je $\Psi = 0$ svuda u kutiji, odnosno da je čestica izbačena iz kutije. Ako je pak $A \neq 0$, onda mora vrijediti da je $\sin(kL) = 0$. Ova jednakost vrijedi samo za $k = n\pi/L$. Pri tome, da bi čestica bila u kutiji ($\Psi^2 > 0$) mora vrijediti da je $n > 0$ (inače joj je $\Psi = 0$).

Prema tome, opća jednadžba (u stvarnosti jednadžbu bi trebalo množiti sa određenom vrijednosti A) koja određuje valnu česticu u kutiji ima oblik:

$$\psi = \sin \frac{2\pi x}{\lambda} = \sin \frac{n\pi x}{L}$$

a oblik i odnos energija prve 4 valne funkcije čestice pokazane su na sljedećoj slici.



Da bi se pronašla stvarna vrijednost A , potrebno je valnu funkciju normalizirati uvjetom da je vjerojatnoća nalaženja čestice u kutiji 100% (čestica ne može biti izvan kutije), odnosno integral $|\Psi(x)|^2$ za sve vrijednosti x mora biti jednak 1:

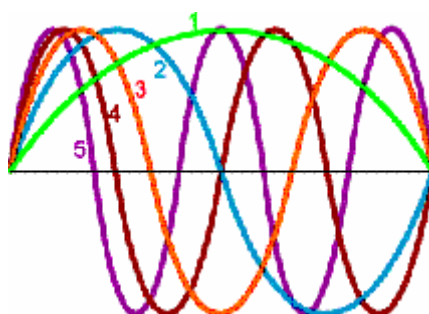
$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = |A|^2 \int_0^L \sin^2(kx) dx = |A|^2 \frac{L}{2}$$

⇓

$$|A| = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

Cjelobrojna konstanta n osigurava opstojnost vala pridruženog toj valnoj funkciji, a čitav primjer pokazuje nužnost njenog postojanja, odnosno nužnost postojanja kvantnog broja koji obilježava valnu funkciju.

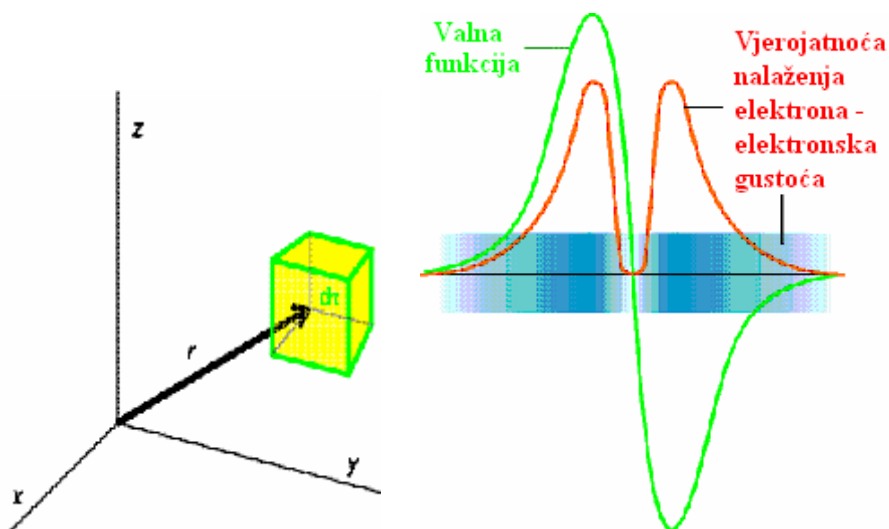
- Za $n = 1$ valna funkcija je pozitivna i postaje 0 samo na stijenkama ($x = 0$ i $x = L$).
- Za $n = 2$ valna funkcija je pozitivna za $0 < x < \frac{1}{2}L$, a negativna $\frac{1}{2}L < x < L$, te prolazi kroz 0 u točki koja prepolovljuje kutiju. Ova točka se zove **čvorište**, a za trodimenzionalne valne funkcije zove se **čvorišna ploha** (veći broj čvorišnih ploha upućuje na veću frekvenciju vala, odnosno kraću valnu duljinu).



Prvih pet ($n = 1-5$) normaliziranih valnih funkcija za česticu u kutiji. Svaka Ψ je stojni val, a u svakoj sljedećoj Ψ postoji jedan poluval više a $\lambda (=2L/n)$ je kraća.

Interpretacija elektronske valne funkcije

ψ može poprimiti pozitivne i negativne vrijednosti, a može biti realna ili kompleksna funkcija. Njemački fizičar **Max Born** je predložio *interpretaciju valne funkcije* na sljedeći način.



Ako je ψ **realna**, tada je vrijednost $\psi^2 d\tau$ ($d\tau = dx dy dz$) **srazmjerna vjerojatnoći** da se elektron nađe u prostoru $d\tau$. Ako je ψ **kompleksna** tada je vrijednost $\psi\psi^* d\tau$ **srazmjerna**

vjerojatnoći da se elektron nađe u prostoru $d\tau$ (ψ^* je konjugirano kompleksna s ψ , tj. to je ψ u kojoj je promjenjen predznak svim članovima koji sadrže $i = \sqrt{-1}$).

Normalizacija

Ako se **srazmjernost** valne funkcije vjerojatnoći nalaženja elektrona u prostoru želi zamijeniti sa **stvarnom vrijednosti** vjerojatnoće nalaženja elektrona, valnu funkciju treba **normalizirati**. Za to koristimo činjenicu da za ukupan prostor vrijedi **100%**-tna vjerojatnoća nalaženja elektrona, pa se integriranjem po beskonačnim koordinatama dobije:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi \psi^* dx dy dz = 1 \quad \text{ili} \quad \int \psi \psi^* d\tau = 1.$$

Ako integriranje valne funkcije u prostoru ne daje rezultat 1 nego **b** ($\int \phi \phi^* d\tau = b$) tada možemo pisati:

$$\int \frac{\phi \phi^*}{b} d\tau = 1$$

odnosno

$$\int \frac{\phi}{\sqrt{b}} \frac{\phi^*}{\sqrt{b}} d\tau = 1.$$

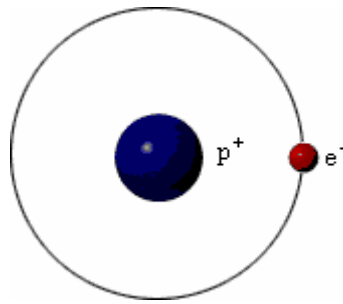
Nova valna funkcija $\psi = \frac{\phi}{\sqrt{b}}$ je **normalizirana valna funkcija** kojoj ($\psi \psi^* d\tau$) ispravno pokazuje vjerojatnoću nalaženja elektrona u bilo kojem dijelu prostora.

Atomska orbitala

Prostor s 90%-tnom vjerojatnoćom nalaženja elektrona oko jezgre zove se **atomska orbitala**.

Najjednostavniji atom – atom vodika

Za sustave koji sadržavaju samo **jedan elektron** naboja $-e$ i jezgru naboja $+Ze$ (ako $Z = 1$ radi se o atomu vodika) moguće je točno odrediti rješenja Schrödingrove jednačbe.

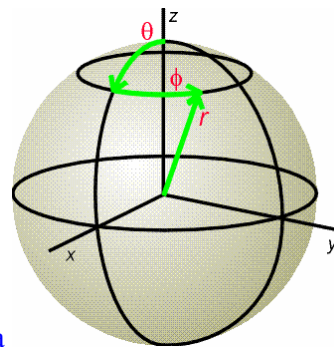


U atomu vodika elektron je vezan za proton elektrostatskom silom privlačenja suprotno nabijenih čestica.

Ako se elektron nalazi na udaljenost r od jezgre tada je njegova potencijalna energija jednaka kvocijentu produkta naboja i polumjera, $V(x,y,z) = -Ze^2/r$ (**Coulombov (kulonski) potencijal**). Trodimenzionalna Schrödingerova jednačba postaje:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right) \psi = E\psi .$$

Potencijalna energija ovisi samo o r , a ne ovisi o kutovima; tj. V je simetrična oko jezgre! Za opisivanje valne funkcije uobičajenije je koristiti **polarne koordinate**: r, θ i ϕ .



Odnos kartezijuskog i polarnog sustava

Valne funkcije koje se dobiju kao rješenja ovisne su o r, θ i ϕ , pa se pišu u obliku:

$$\psi(r, \theta, \phi).$$

U polarnom koordinatnom sustavu valnim funkcijama možemo dati oblik:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) Y(\theta, \phi),$$

gdje je $R(r)$ **radijalna**, a $Y(\theta, \phi)$ **kutna valna funkcija**.

$\psi(r, \theta, \phi)$ se može izraziti i kao **umnožak tri funkcije**: jedne koja je funkcija samo od r , druge samo od θ , i treće samo od ϕ :

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi).$$

Analogno primjeru čestice u kutiji, rješavanje ove tri funkcije traži uvođenje tri konstante, odnosno **tri kvantna broja**: n, ℓ i m .

Za **vodikov** atom dozvoljene (kvantizirane) ukupne energije dane su izrazom:

$$E_n = -\frac{4\pi^2 m e^2 Z^2}{h^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

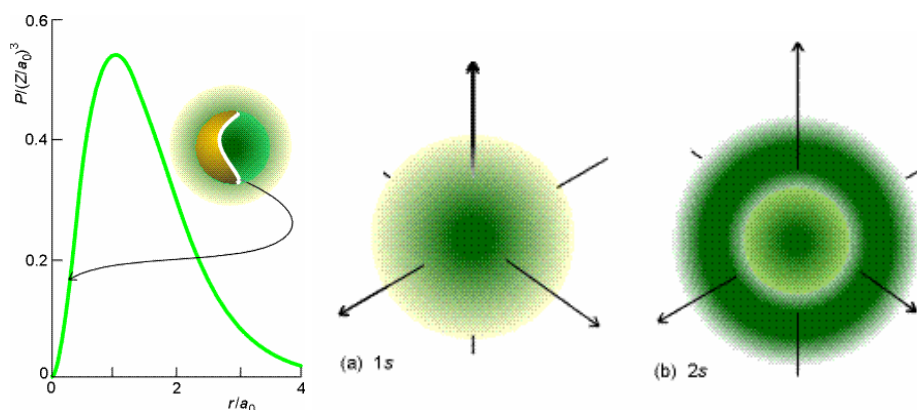
- Vodikove atomske orbitale **istog n** imaju jednaku energiju (to nije slučaj za sustave s više elektrona!) i kažemo da su **degenerirane**.
- **Negativan predznak** označava **stabilizaciju** atomskog sustava u odnosu na elektron beskonačno udaljen od protona.
- **Najstabilniji** atomski sustav je s **$n=1$** jer je **n** u nazivniku.

Izmjerena energija potrebna za odvajanje elektrona od jezgre (**ionizacijska energija**) u vodikovom atomu je 1312 kJ mol^{-1} , pa je vrijednost elektronske energije vodikovog atoma u najstabilnijem (**temeljnomo**) stanju (elektron u $1s$ orbitali) **$-1312 \text{ kJ mol}^{-1}$** . Sva ostala dozvoljena stanja imaju **veću** energiju!

Za **$n=1$** valna funkcija ima samo jedno rješenje koje pokazuje ovisnost **samo o r** (ne o θ i ϕ), tj. $\Theta(\theta) = 1$, $\ell = 0$ odnosno $\Phi(\phi) = 1$, $m = 0$.

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{r_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{r_0}} = R(r) \times 1 \times 1 = R(r)$$

- Takva funkcija predviđa **sfernosimetričnu** raspodjelu vjerojatnoće nalaženja elektrona u prostoru oko jezgre (tzv. **elektronske gustoće**).
- Maksimum vjerojatnoće nalaženja elektrona je na **$r_0 = 0.0529 \text{ nm}$** , što odgovara polumjeru Bohrove orbite elektrona u vodikovom atomu.
- U Bohrovoj teoriji r_0 je bio **polumjer putanje** po kojoj je kružio elektron dok je ovdje to udaljenost od jezgre gdje je **najveća vjerojatnoća** da se nalazi elektron (uočiti *razliku* značenja!).
- Takva i njoj slične valne funkcije ($\ell = 0$, $m = 0$) definiraju **s orbitale** ($1s$, $n = 1$; $2s$, $n = 2$,).

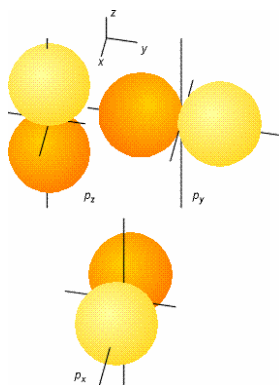


Za $n = 2$, moguća rješenja za vodikov atom su **4 valne funkcije**; prva je ovisna samo o r ($2s$ je sfernosimetrična kao i $1s$), dok ostale tri pokazuju i kutnu (angularnu) ovisnost.

$\Theta(\theta)$	$\Phi(\phi)$	simbol za ψ_2	l
1	1	$2s$	0
$\cos\theta$	1	$2p_z$	1
$\sin\theta$	$\cos\theta$	$2p_x$	1
$\sin\theta$	$\sin\theta$	$2p_y$	1

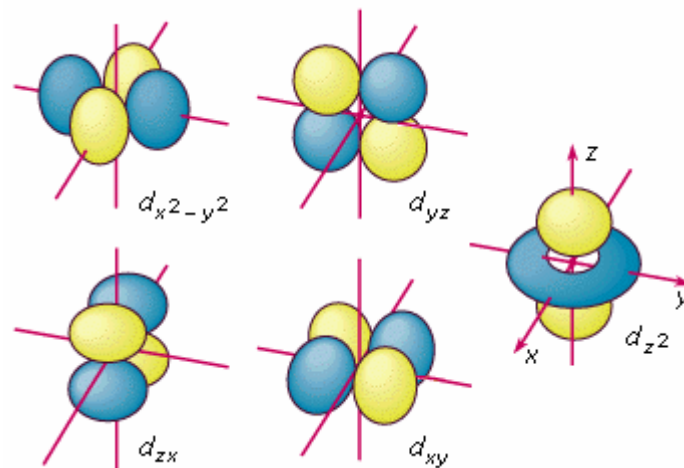
Kvantno mehanička obrada pokazuje da su posljednje tri valne funkcije karakterizirane kvantnim brojem $\ell = 1$!

- Sve atomske orbitale s $\ell = 1$, neovisno o vrijednosti n , zovu se **p orbitale**.
- Vrijednost kvantnog broja ℓ određuje **prostorni oblik** atomske orbitale (Kvantna teorija kvantizira i **prostor**!).



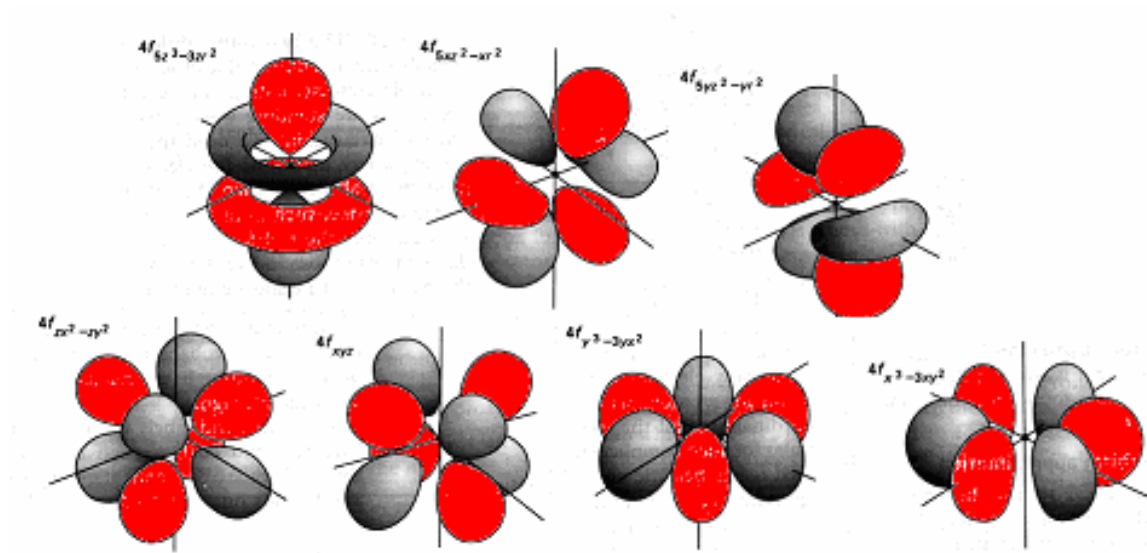
Oblik p -atomskih orbitala. Dvije boje označavaju različite predznake valnih funkcija.

Kvantno mehanička obrada valnih funkcija s $n = 3$ daje **9 mogućih rješenja**. Prva 4 analogna su rješenjima s $n = 2$, ali **5 novih** daje potpuno različit oblik funkcija vjerojatnoće nalaženja elektrona u prostoru. Te orbitale nazivamo **d orbitale** a vrijednost njihovog kvantnog broja $\ell = 2$.



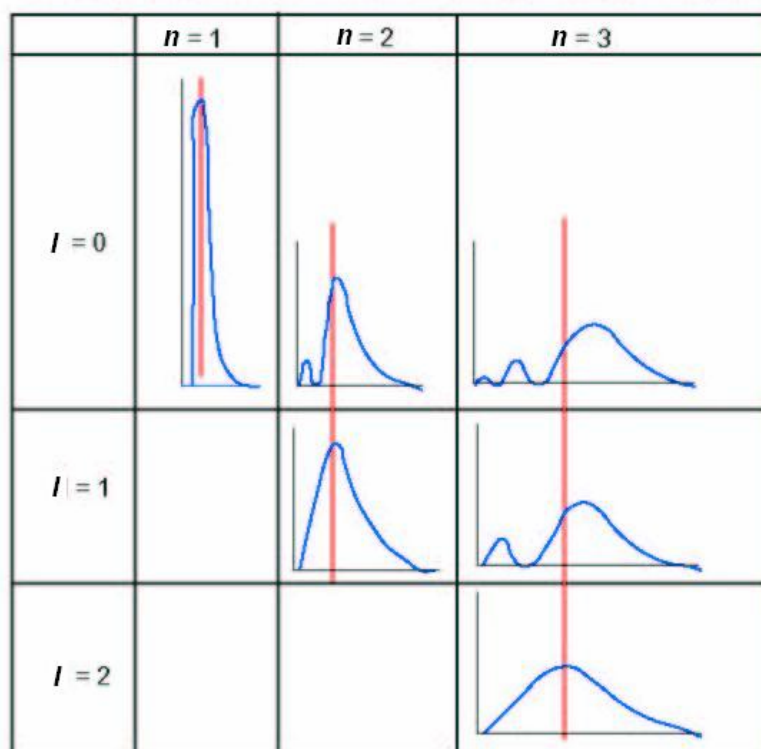
Oblik d -atomskih orbitala. Dvije boje označavaju različite predznake valnih funkcija.

Za $n = 4$ dobiju se još 7 novih rješenja koja zovemo **f atomske orbitale** a vrijednost njihovog kvantnog broja $\ell = 3$.



Oblik f -atomskih orbitala. Dvije boje označavaju različite predznake valnih funkcija.

Premda različite vrijednosti ℓ odgovaraju prostorno različito oblikovanim orbitalama, u vodikovom atomu vrijedi da orbitale s jednakim glavnim kvantnim brojem n imaju elektron na jednakoj prosječnoj udaljenosti od jezgre, tj. potencijalna ***energija elektrona ne ovisi o vrsti orbitale nego samo o glavnom kvantnom broju.***

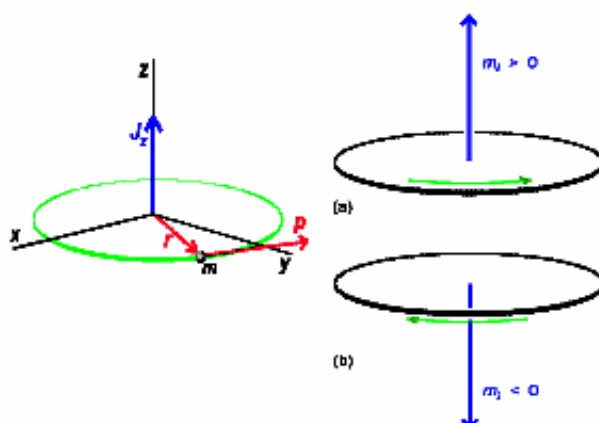


U atomu vodika prosječna udaljenost elektrona od jezgre ne ovisi o ℓ . To znači da energija orbitala ovisi jedino o vrijednosti glavnog kvantnog broja n .

Kvantni broj $\ell = 1$ definira oblik (p -)orbitale ali ne objašnjava postojanje **tri** različite p -orbitale za isti glavni kvantni broj.

Prostorno **usmjerenje** orbitala je određeno vrijednošću magnetno-orbitalnog kvantnog broja, m_ℓ . On je rezultat rješavanja Schrödingerove jednačbe za **rotacijska zbivanja** u atomu.

U najjednostavnijoj varijanti rotacijskog zbivanja u ravnini može se pokazati da rješenje valne funkcije daje kvantizirana stanja određena s vrijednošću m_ℓ .



Kutni moment (J_z) čestice mase m na kružnoj putanji u x,y ravnini polumjera r , predstavljen je vektorom veličine $\pm pr$ okomitim na ravninu.

Kvantiziranost potiče od **kvantiziranosti momenta** p prema de Broglievoj jednačbi.

Rješavanje Schrödingerove jednačbe za rotirajuću česticu u **tri dimenzije** pokazuje da su prihvatljiva rješenja valne funkcije kvantizirana s dva kvantna broja ℓ i m_ℓ kojima su vrijednosti ograničene i povezane:

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \quad m_\ell = \ell, \ell-1, \dots, 0, \dots, -\ell$$

Za određenu vrijednost ℓ , komponenta (orbitalnog) magnetnog momenta oko osi z može poprimiti vrijednosti $m_\ell = 2\ell + 1$ pa zato govorimo o **kvantiziranosti prostora**.

Veća vrijednost ℓ znači složeniji prostorni oblik orbitale



to omogućava veći broj mogućih usmjeravanja takvih oblika u prostoru

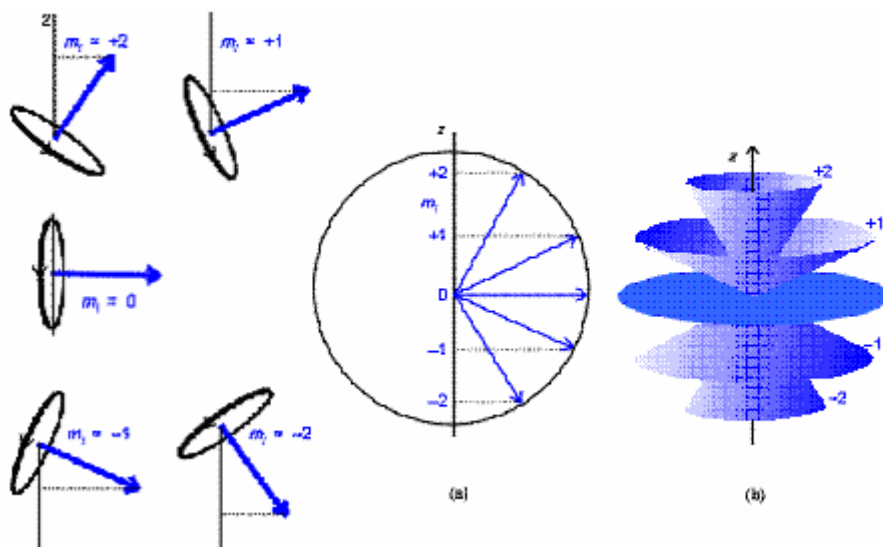


tj. više različitih vrijednosti m_ℓ

Prostorno usmjeravanje orbitala **nema** nikakvog značenja ako atom nije smješten u vanjsko polje sile koje može poslužiti kao referentno usmjerenje. Za izolirani atom takvo polje ne postoji i orbitale različitih vrijednosti m_ℓ se energijski međusobno ne razlikuju – orbitale su **degenerirane**.

Ako je atom smješten u **vanjsko magnetno polje** orbitale se usmjeravaju u odnosu na smjer tog polja ovisno o vrijednosti m_ℓ - razdvajaju se po energijama (takvo polje mogu stvarati i **drugi atomi i ioni** u blizini promatranog atoma).

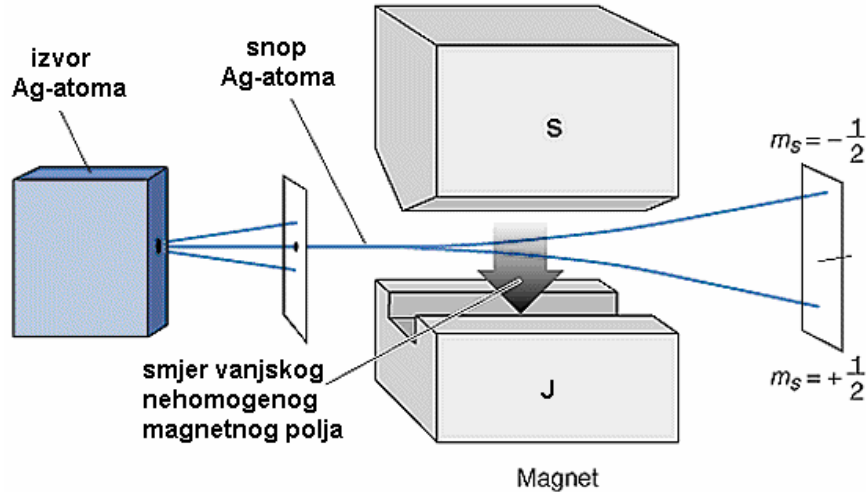
Orbitalni kutni moment se obično prikazuje **vektorski** ili još ispravnije **konusno** (zbog načela neodređenosti!).



Predstavljanje **dozvoljenih orijentacija** kutnog momenta čestice za $\ell = 2$ (**d orbitale**): (a) vektorsko, (b) konusno. S obzirom da je **azimutalni kut ne može biti točno poznat** zbog neodređenosti položaja, konusni način prikazivanja je ispravniji.

Spin elektrona

Njemačko-američki fizičari **Otto Stern i W. Gerlach** (1921.) su u nehomogenom **magnetnom polju** opazili **2 snopa** neutralnih Ag atoma (Ag ima **jedan nespareni elektron**)!



To je u suprotnosti s predviđanjima temeljenim na kvantnoj mehanici jer:

- kvantni broj orbitalnog kutnog momenta, ℓ , daje $2\ell + 1$ dozvoljenih stanja
- 2 stanja su moguća jedino ako je $\ell = \frac{1}{2}$, a to je suprotno definiciji da je ℓ **cijeli broj**!

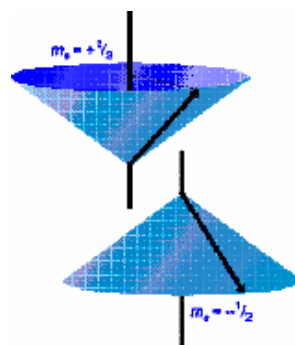
Konflikt je razriješen sljedećom hipotezom:

- Opaženi kutni moment **nije orbitalni kutni moment** (gibanje elektrona oko jezgre atoma).
- Opaženi kutni moment mora biti posljedica **gibanja elektrona oko vlastite osi** a to zovemo **spin**.ⁱ Vlastiti kutni moment elektrona zovemo **spinski kutni moment**.

Spinski kutni moment opisujemo spinskim **kvantnim brojem s** čija je vrijednost $+\frac{1}{2}$, a kvantni broj spinskog kutnog momenta je ograničen na vrijednosti:

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad \text{i} \quad m_s = -\frac{1}{2}.$$

Spinski magnetni moment može se predstaviti s 2 moguće orijentacije prikazane na slici.



Zaključak

Za potpunu karakterizaciju atomskih orbitala potrebna su **4 kvantna broja**.

- n – **glavni kvantni broj** može poprimiti vrijednost $n = 1, 2, 3, \dots$. Sve orbitale jednakog n pripadaju istoj ljusci. **Ljuske** nose naziv prema rastućoj vrijednosti n :

1, 2, 3, 4, ...

K, L, M, N, ...

n opisuje čvorišna (nodalna) svojstva raspodjele vjerojatnoće nalaženja elektrona a korelira s elektronovom potencijalnom energijom i prosječnom udaljenosti od jezgre.

- ℓ – **kutnoorbitalni kvantni broj** određuje broj podljusaka unutar ljuske, a može poprimiti vrijednost od **0 do (n-1)**. Podljuske nose naziv prema rastućoj vrijednosti ℓ :

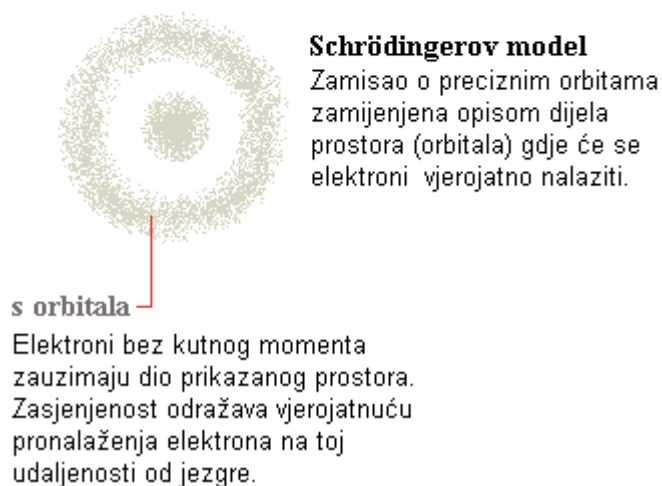
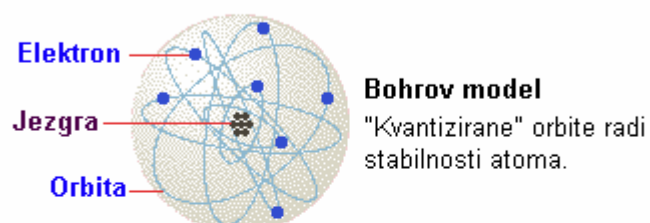
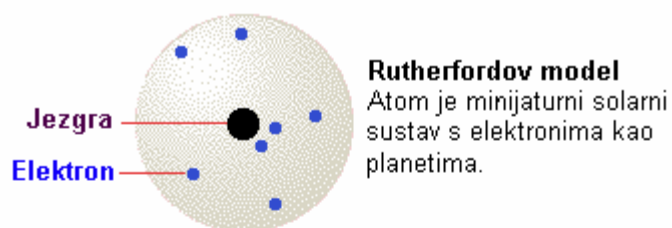
0, 1, 2, 3, 4, 5, ...

s, p, d, f, g, h, ...

Vrijednost kvantnog broja ℓ definira oblik orbitale, ili još točnije, **broj kutnih čvorišta** tj. broj područja nulte vjerojatnoće nalaženja elektrona pri rotaciji za 360° oko središta atoma.

- m_ℓ – **magnetnoorbitalni kvantni broj** može poprimiti vrijednosti od $+\ell$ preko 0 do $-\ell$, te **ukupan broj orbitala unutar jedne podljuske** određen s **$2\ell + 1$** . Vrijednost ℓ definira usmjerenost orbitala pod djelovanjem vanjskog magnetnog polja.
- m_s – **magnetnospinski kvantni broj** može poprimiti vrijednost $+\frac{1}{2}$ ili $-\frac{1}{2}$ a pojednostavljeno ga smatramo posljedicom vrtnje elektrona oko vlastite osi .

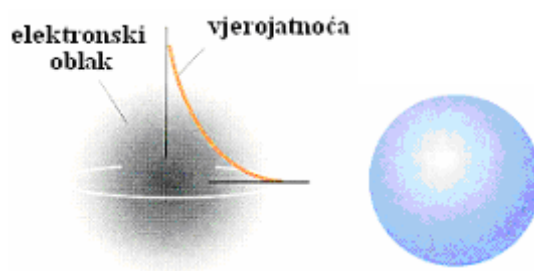
Zaključna usporedba modela i prikazivanje elektrona u atomu



Primjenom Bohrove teorije 1s elektron prikazivan je na sljedeći način:



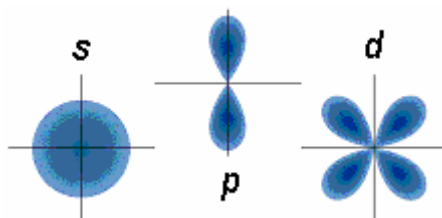
Schrödingerovim modelom 1s elektron prikazujemo kao trodimenzionalni elektronski val, ili kuglastom orbitalom s 90% vjerojatnoće nalaženja elektrona u prostoru oko atomske jezgre.



Kako potvrditi postojanje orbitala u atomu?

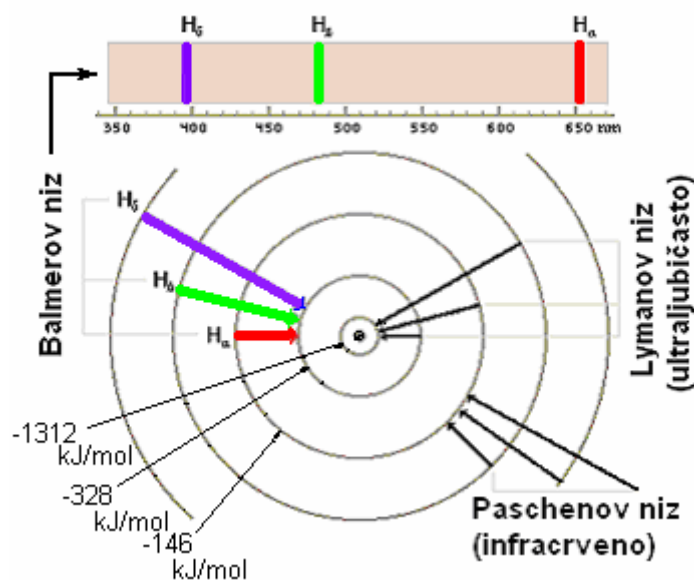
Atomske orbitale su matematički opis vjerojatnoće nalaženja elektrona u prostoru oko jezgre atoma. One su rezultat rješavanja Schrödingerove jednačbe koja izražava naše poznavanje atomskog svijeta.

Povećavanjem kutnog momenta gibanja i energije, elektroni nastoje zauzeti orbitale različitih oblika kao što su napr. *s*, *p* i *d* orbitale, itd.



Postojanje tih orbitala možemo potvrditi:

1. Analizom emisijskih spektara tvari – **linijski emisijski spektar** je glavni izvor informacija o atomu. Svaka spektralna linija predstavlja **energijsku razliku** dviju orbitala s kojom se može usporediti rezultat teorijskih izračunavanja. Napr. energija temeljnog stanja atoma vodika ($-1312 \text{ kJ mol}^{-1}$) je određena mjerenjem njegove ionizacijske energije (1312 kJ mol^{-1}), a sve ostale energijske razine vodika određene su spektroskopski.



2. Pretražnim tunelirajućim mikroskopom (Scanning tunneling microscope) jer se vizualizacija atoma svodi na vizualizaciju vanjskih elektrona, odnosno na vizualizaciju prostora s najvećom prosječnom vjerojatnoćom nalaženja elektrona. Fizičari na Arizona State University su po prvi puta uspjeli vizualizirati te orbitale i pokazati da

one izgledaju kao crteži u udžbenicima. Zajedničkom upotrebom rendgenske difrakcije i elektronske mikroskopije proizveli su 3D slike orbitala bakrenih atoma i njihovih veza sa susjednim atomima u Cu_2O .

Atomi s više elektrona

Egzaktno rješenje za atom s $N(>1)$ elektrona bila bi funkcija u **3N koordinata** za svaki elektron. Takve sustave **nije** moguće je riješiti **egzaktno** nego **numeričkim** računalnim programima primjenjenim u snažnim kompjutorima,.

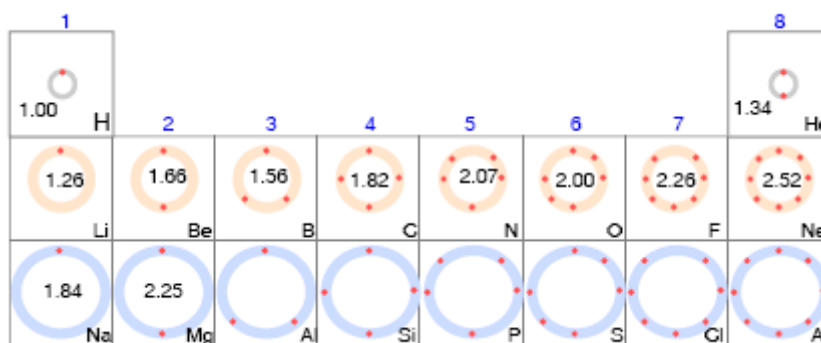
Problem: cijena visoke numeričke preciznosti izračunavanja vjerojatnoća elektronskih gustoća i energija u atomima je **nemogućnost vizualizacije** rezultata.

Rješenje: korištenje **orbitalne približnosti** (orbital approximation), koja u osnovi znači da orbitala svakog elektrona ima svojstva orbitale vodikovog atoma (u smislu oblika, energije,...).

U matematičkom smislu prava valna funkcija N -elektronskog atoma je umnožak N jednoelektronskih valnih funkcija: $\Psi = \psi(r_1)\psi(r_2).....\psi(r_N)$.

Postupak **orbitalne približnosti** pristupa međusobnom odbijanju elektrona na aproksimativan način, predpostavljajući da su naboji elektrona **sferno raspršeni**, odnosno da se svaki elektron giba u vlastitom karakterističnom **središnjem električnom polju**, koje je **zbroj polja jezgre i uprosječenog polja svih ostalih elektrona**. Uprosječeno polje elektrona je modelirano takozvanim točkastim negativnim nabojem centriranim na jezgri.

Točkasti negativan naboj **smanjuje naboj jezgre kojim ona djeluje na elektrone** od $+(Ze)$ na $+(Z_{\text{efektivno}}e)$ a smanjenje privlačne sile između jezgre i vanjskih elektrona u atomu zbog maskirajućeg učinka unutrašnjih elektrona zovemo **zasjenjenje**. Na sljedećoj slici pokazani su efektivni naboji jezgara prvih 12 elemenata. Slika pokazuje da zasjenjenje raste s lijeva u desno u Periodnome sustavu, ali još snažnije od K ljuske prema dnu periodnog sustava.



Efektivni naboj jezgre u prvih dvanajst elemenata.

Posljedice zasjenjenja:

- Efektivni jezgrin naboj je različit za različite elektrone u nekom atomu.
- Zasjenjenje ima učinak na energiju elektrona u orbitalama (efektivni jezgrin naboj ovisi o udaljenosti od jezgre pa mijenja radijalnu funkciju) ali u osnovi nema utjecaja na prostorni oblik orbitala (ne mijenja kutne komponente valne funkcije).
- U pojedinoj periodi Periodnog sustava kemijskih elemenata, efektivni jezgrin naboj za valentni elektron se povećava srazmjerno povećanju atomskog broja. Međutim to povećanje je vrlo malo jer za određenu periodu je broj elektrona koji popunjavaju unutrašnje orbitale stalan. Zbog toga su napr. efektivni jezgrini naboji za valentne elektrone elemenata III periode tek neznatno veći od onih u II periodi premda je naboj jezgara bitno veći.
- Efektivni jezgrin naboj za elektron u valentnoj s orbitali je veći nego u p orbitali (zbog oblika orbitale elektron u s orbitali je manje zasjenjen od elektrona u p orbitali istog n). Veći efektivni jezgrin naboj znači snažnije vezan elektron pa elektroni popunjavaju s prije p orbitala.
- Zasjenjenje se jako povećava od vrha prema dnu skupine periodnog sustava zbog povećavanja broja elektrona koji popunjavaju unutrašnje orbitale.

Proračuni energija atomskih orbitala

Temeljna poteškoća pri rješavanju Schrödingerove jednadžbe za više-elektronske sustave je

- postojanje izuzetno složenih elektron-elektron interakcija, zbog kojih je
- beznažno očekivati nalaženje analitičkog rješenja dijela jednadžbe koji se odnosi na potencijalnu energiju.

Danas su dostupne računalne tehnike koje daju vrlo točna i pouzdana numerička rješenja za valne funkcije i energije. Tehnike su u korištenje uveli D. R. Hartree i V. Fock i koriste se pod nazivom Hartree-Fockove metode samousklađenog polja (SCF – self-consistent field).

U osnovi te metode se temelje na:

- poboljšavanju početno definiranih pojedinačnih orbitala atoma u smislu smanjivanja ukupne energije sustava, tako da se u jednom ciklusu uvijek poboljšava samo jedna valna funkcija dok se ostale ne dira. Pri tome,
- polje koje određuje ukupnu potencijalnu energiju svakog elektrona postepeno se modificira zbog poboljšanog rješenja svake pojedinačne valne funkcije.
- Postupak se ciklički ponavlja za sve orbitale dok se izlazne orbitale dovoljno malo razlikuju od njihovih ulaznih pretpostavki.

- tada su funkcije usklađene s poljem koje same proizvode

Rješenja valnih funkcija zovu se **orbitale samousklađenog polja** (SCF-orbitals).

Paulijevo načelo isključivosti

Predvidjeti **elektronsku konfiguraciju** nekog atoma znači **predvidjeti mu raspored elektrona po orbitalama u njegovom temeljnom stanju** (energijski najnižem stanju). To je lako učiniti za atom vodika koji ima **1 elektron ($1s^1$)**, a i za atom helija koji ima **2 elektrona ($1s^2$)**.

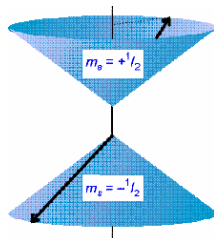
U skladu s načelom približnih orbitala, oba elektrona popunjavaju $1s$ orbitalu He, koja ima isti oblik kao $1s$ orbitala vodikovog atoma, ali joj je radijalna valna funkcija mnogo kompaktnija jer su elektroni u helijevom atomu bliže jezgri. **Efektivni jezgrin naboj helijevog atoma je $+1.69 e$** dok je nominalni naboj He jezgre **$+2 e$** .

Međutim za litijev atom ($Z = 3$) temeljno stanje **nije $1s^3$** ! Ta struktura **nije** u skladu s načelom Wolfganga Pauli-a, predloženim 1924. godine.

Dva elektrona u atomu ne mogu imati jednaka sva četiri kvantna broja.

odnosno

Orbitala može biti popunjena s najviše 2 elektrona. Dva elektrona koja popunjavaju orbitalu moraju imati suprotne (tzv. sparene) spinove.



Rezultantni spinski kutni moment elektrona sa sparenim spinovima je 0. Elektroni u orbitali mogu biti predstavljeni s dva vektora neodređenog položaja na konusu, ali uvijek **suprotno usmjerenog** magnetnog spinskog momenta.

Zbog toga treći elektron u atomu litija mora popuniti orbitalu sljedeće, energijski više elektronske *ljuske* ($n = 2$). Hoće li popuniti s ili p orbitalu te ljuske ovisi o energijama tih podljusaka.

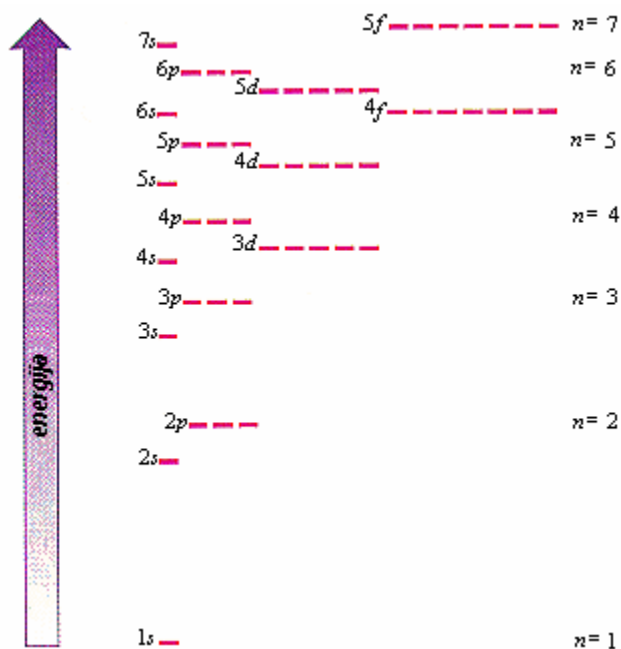
Relativni odnos energija atomskih orbitala u višeelektronskim sustavima

Najvažniji faktor koji utječe na energiju orbitala i njihovu veličinu je vrijednost glavnog kvantnog broja n i to zbog sile privlačenja tijela suprotnog naboja. Za vodikov atom (1 elektron) energije $3s$, $3p$, and $3d$ orbitala su jednake.

Vodikov atom je u tome izuzetak. U atomima svih ostalih elemenata nalazimo više elektrona i orbitale podljusaka iste ljuske nemaju jednaku energiju. Unutar iste ljuske s orbitala ima uvijek najnižu energiju. Energija orbitala u podljuskama postepeno raste s porastom kutno-orbitalnog kvantnog broja.

$$\text{Odnos energije: } s < p < d < f$$

Kao što je to pokazano na sljedećoj slici, dva najvažnija faktora koja određuju energiju orbitale za većinu atoma su veličina orbitale i njen oblik. Veličina orbitale pokazuje koliko je negativno naboj elektrona prosječno udaljen od pozitivnog naboja jezgre, dok o obliku orbitale ovisi koliko duboko će elektron uspjeti penetrirati kroz elektronski oblak prema jezgri, odnosno koliko će naboj jezgre za njega biti zasjenjen negativnim nabojem drugih elektrona.



Relativan odnos energija orbitala u atomima s više od jednog elektrona.

Kao što je pokazano, **s**-podljuska ljuske *L* je manje energije nego **p**-podljuska iste ljuske. Zbog toga **treći elektron popunjava 2s orbitalu** i elektronska konfiguracija litijevog atoma u temeljnom stanju je **$1s^2 2s^1$** .



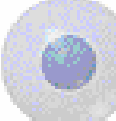
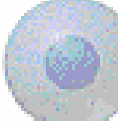
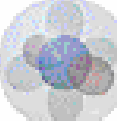
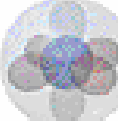
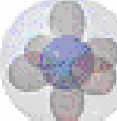
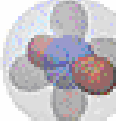
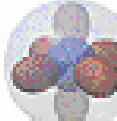

Daljim povećanjem atomskog broja *Z* popuniti će se 2s orbitala s 2 elektrona, a peti elektron popunjava **$2p_x$** orbitalu podljuske 2*p*. Šesti elektron koji se pojavljuje u atomu ugljika može popuniti istu *p* orbitalu 2*p* podljuske ili sljedeću *p* orbitalu 2*p* podljuske.

Prema pravilu koje je uobličio njemački fizičar Fridrich **Hund**,

“ako nekoliko orbitala ima jednaku energiju, elektroni jednakih spinova popunjavaju različite orbitale.”

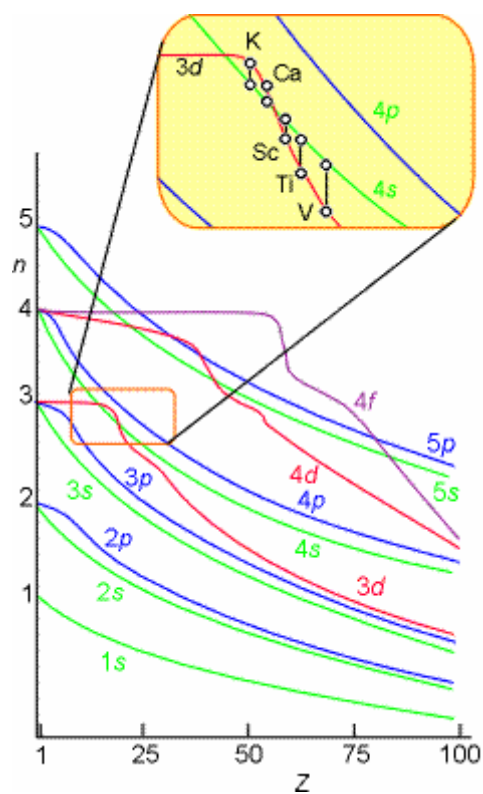
Elektronska konfiguracija ugljikovog atoma u temeljnom stanju je **$1s^2 2s^2 2p^2$** , a šesti elektron popunjava **$2p_y$** orbitalu. Razlog popunjavanju sljedeće *p* orbitale je **smanjenje međusobnog odbijanja elektrona** koje bi uzrokovalo povećanje energije atoma.

To je zorno pokazano na sljedećoj slici:

	1A(1)							8A(18)
Period 1	1 H $1s^1$ 							2 He $1s^2$ 
Period 2	3 Li $1s^2 2s^1$ 	4 Be $1s^2 2s^2$ 	5 B $1s^2 2s^2 2p^1$ 	6 C $1s^2 2s^2 2p^2$ 	7 N $1s^2 2s^2 2p^3$ 	8 O $1s^2 2s^2 2p^4$ 	9 F $1s^2 2s^2 2p^5$ 	10 Ne $1s^2 2s^2 2p^6$ 

Popunjavanja atomskih orbitala u atomima elemenata prve i druge periode glavnih skupina
Periodnog sustava kemijskih elemenata.

Navedeni odnos energija orbitala i pravilo popunjavanja orbitala elektronima ima nekoliko izuzetaka koji su pokazani na sljedećoj slici.



Energije atomskih orbitala elemenata (umetak pokazuje energije $3d$ i $4s$ orbitala u blizini položaja kalija u Periodnom sustavu kemijskih elemenata).

ⁱ O spinu možete više pročitati ako pritisnete tipku Ctrl i mišem pokažete [ovdje](#) .