

9. ATOM – KVANTNOMEHANIČKA SLIKA

9.1 ATOM VODONIKA

9.1.1 Transformacija koordinata

Šredingerova (diferencijalna) jednačina analitički može da se reši samo za jednoelektronske sisteme kao što su atom vodonika, jonizovani atomi i molekuli (H_2^+) koji u svom omotaču imaju samo jedan elektron. Sam Šredinger je na primeru atoma vodonika ispitivao valjanost jednačine opšteg tipa koju je predložio. O ovom svom radu Šredinger kaže: „*U ovom prilogu želeo bih da prvo na najprostijem primeru, primeru vodonikovog atoma, pokažem da uobičajeni kvantni uslovi nastaju iz drukčijih potreba i zahteva u kojima nema unapred reči o 'celim brojevima'.* Celobrojnost se javlja kao prirodna posledica određenih zahteva slično 'celobrojnosti' čvornih tačaka žice koja osciluje.”

Proučavanje strukture vodonikovog atoma od najvećeg je značaja za razvoj fizičkih teorija atoma i molekula. Prva jednačina kojom je mogao da se proračuna talasni broj spektralne serije, bila je tzv. Balmerova formula primenjena na zračenje vodonikovog atoma. Stara kvantna teorija počinje Borovim atomskim modelom, čiji je najveći uspeh bio baš primena na vodonikov atom. Rešavanjem Šredingerove jednačine vodonikovog atoma, odnosno određivanjem energije i talasnih funkcija dokazano je to da je Šredingerova jednačina tačna jednačina, čime je stvorena osnova i za određivanje strukture višeelektronskih sistema (atoma, molekula), kvantnomehničkim putem, primenom metoda razvijenih u matematici za približno rešavanje diferencijalnih jednačina.

Sada ćemo razmotriti rešavanje Šredingerove jednačine atoma vodonika. Atom vodonika sastoji se iz dve čestice, elektrona i protona (jezgra), između kojih je rastojanje r . Koordinate elektrona u pravouglom koordinatnom sistemu označavaju se sa (x, y, z) , a koordinate jezgra sa (X, Y, Z) . Potencijalna energija U je Kulonova i iznosi:

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2}}. \quad (9.1.1)$$

Ze^2 u brojiocu ukazuje na to da je razmatranje prošireno na sve jednoelektronske atome (jone). Izraz u imeniocu jednačine (9.1.1) jednak je rastojanju elektrona od jezgra r . Šredingerova jednačina za ovaj sistem glasi:

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\Psi - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2\Psi}{\sqrt{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2}} = E\Psi. \quad (9.1.2)$$

U jednačini (9.1.2) m označava masu elektrona, a M je masa jezgra, dok je E ukupna energija sistema. Talasna funkcija Ψ je funkcija svih šest koordinata jezgra i elektrona. Diferencijalne jednačine ovog tipa rešavaju se metodom razdvajanja promenljivih [videti odeljak (8.6.2)], što dovodi do „rastavljanja” diferencijalne jednačine, u kojoj funkcije i njeni izvodi zavise od više promenljivih, na više jednodimenzionih problema. Može se pokazati to da metoda razdvajanja promenljivih primenjena na jednačinu (9.1.2), zbog koena u imeniocu, ne uprošćava jednačinu. Zbog toga moramo prethodno transformisati koordinate tako što ćemo koordinate jezgra (X, Y, Z) i koordinate elektrona (x, y, z) prevesti u relativne koordinate elektrona u odnosu na jezgro (x_r, y_r, z_r) i koordinate centra mase (x_0, y_0, z_0). Pri tome koristimo odranije poznate jednačine koje daju vezu između koordinata centra mase i koordinata jezgra i elektrona (videti poglavlje 4):

$$\begin{aligned} MX + mx &= (M + m)x_0 \Leftrightarrow x_0 = \frac{M}{m + M}X + \frac{m}{m + M}x \\ MY + my &= (M + m)y_0 \Leftrightarrow y_0 = \frac{M}{m + M}Y + \frac{m}{m + M}y \\ MZ + mz &= (M + m)z_0 \Leftrightarrow z_0 = \frac{M}{m + M}Z + \frac{m}{m + M}z \end{aligned} \quad (9.1.3)$$

kao i jednačine kojima su definisane relativne koordinate elektrona u odnosu na jezgro:

$$x - X = x_r, \quad y - Y = y_r, \quad z - Z = z_r.$$

Odredićemo sada potrebne diferencijalne operatore:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial X} &= \frac{\partial x_0}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial x_r}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x_r} = \frac{M}{M + m} \frac{\partial}{\partial x_0} - \frac{\partial}{\partial x_r}; \\ \frac{\partial^2}{\partial X^2} &= \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial}{\partial X} \right) = \left(\frac{\partial x_0}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial x_r}{\partial X} \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{M}{M + m} \frac{\partial}{\partial x_0} - \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \Leftrightarrow \\ &= \left(\frac{M}{M + m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \frac{2M}{M + m} \frac{\partial}{\partial x_0} \frac{\partial}{\partial x_r} + \frac{\partial^2}{\partial x_r^2}. \end{aligned} \quad (9.1.4)$$

Prethodna jednačina dobijena je uzimajući u obzir da je:

$$\frac{\partial x_0}{\partial X} = \frac{M}{M+m}; \quad \frac{\partial x_r}{\partial X} = -1.$$

Takođe, važi:

$$\frac{\partial y_0}{\partial Y} = \frac{M}{M+m}; \quad \frac{\partial y_r}{\partial Y} = -1$$

$$\frac{\partial z_0}{\partial Z} = \frac{M}{M+m}; \quad \frac{\partial z_r}{\partial Z} = -1$$

pa jednačine analogne izrazu (9.1.4) glase:

$$\frac{\partial^2}{\partial Y^2} = \left(\frac{M}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} - \frac{2M}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial y_0 \partial y_r} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} \quad (9.1.5)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Z^2} = \left(\frac{M}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} - \frac{2M}{M+m} \frac{\partial^2}{\partial z_0 \partial z_r} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2}. \quad (9.1.6)$$

Na isti način izračunato je:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \frac{\partial x_0}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial x_r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_r} = \frac{m}{M+m} \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial}{\partial x_r}; \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial x_0}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial x_r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \left(\frac{m}{M+m} \frac{\partial}{\partial x_0} + \frac{\partial}{\partial x_r} \right) \Leftrightarrow \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \left(\frac{m}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{2m}{M+m} \frac{\partial}{\partial x_0} \frac{\partial}{\partial x_r} + \frac{\partial^2}{\partial x_r^2}. \end{aligned} \quad (9.1.7)$$

Odgovarajući izrazi za ostale koordinate glase:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \left(\frac{m}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{2m}{M+m} \frac{\partial}{\partial y_0} \frac{\partial}{\partial y_r} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} \quad (9.1.8)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \left(\frac{m}{M+m}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} + \frac{2m}{M+m} \frac{\partial}{\partial z_0} \frac{\partial}{\partial z_r} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2}. \quad (9.1.9)$$

Jednačine (9.1.7), (9.1.8) i (9.1.9) dobijene su uzimajući da je:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_0}{\partial x} &= \frac{m}{M+m}; & \frac{\partial x_r}{\partial x} &= 1 \\ \frac{\partial y_0}{\partial y} &= \frac{m}{M+m}; & \frac{\partial y_r}{\partial y} &= 1 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial z_0}{\partial z} = \frac{m}{M+m}; \quad \frac{\partial z_r}{\partial z} = 1.$$

Diferencijalni operatori predstavljeni jednačinama od (9.1.4) do (9.1.9) uvrste se u Šredingerovu jednačinu (9.1.2), koja posle ove zamene dobija oblik:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\left(\frac{M}{M+m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \left(\frac{M}{M+m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \left(\frac{M}{M+m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right] \Psi - \\ & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{m}{M+m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \left(\frac{m}{M+m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \left(\frac{m}{M+m} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right] \Psi - \\ & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2 + y_r^2 + z_r^2}} \Psi = E\Psi. \end{aligned}$$

Posle sređivanja prethodne jednačine dobija se jednostavniji oblik:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) \Psi - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right) \Psi - \\ & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2 + y_r^2 + z_r^2}} \Psi = E\Psi \end{aligned} \quad (9.1.10)$$

gde je μ redukovana masa (videti poglavlje 4.2).

Funkcija Ψ koja se pojavljuje u jednačini (9.1.10), funkcija je koordinata centra mase (x_0, y_0, z_0) i relativnih koordinata elektrona u odnosu na jezgro (x_r, y_r, z_r). Da bi se jednačina (9.1.10) uprostila (rastavila na jednostavnije činioce), primenjuje se metoda razdvajanja promenljivih. Funkcija Ψ koja zavisi od šest promenljivih, napiše se sada kao proizvod dve funkcije od kojih svaka zavisi samo od tri promenljive:

$$\Psi(x_0, y_0, z_0; x_r, y_r, z_r) = \Psi_1(x_0, y_0, z_0) \cdot \Psi_2(x_r, y_r, z_r). \quad (9.1.11)$$

Kada se izraz (9.1.11) zameni u (9.1.10) dobija se:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \Psi_2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) \Psi_1 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Psi_1 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right) \Psi_2 - \\ & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2 + y_r^2 + z_r^2}} \Psi_1 \Psi_2 = E\Psi_1 \Psi_2. \end{aligned} \quad (9.1.12)$$

Jednačinu (9.1.12) ćemo podeliti sa $\Psi_1 \Psi_2$ posle čega se dobija:

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \frac{1}{\Psi_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) \Psi_1 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\Psi_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right) \Psi_2 -$$

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2 + y_r^2 + z_r^2}} = E. \quad (9.1.13)$$

Prvi član jednačine (9.1.13) zavisi od koordinata (x_0, y_0, z_0) , drugi i treći član zavise od (x_r, y_r, z_r) , a njihov zbir jednak je konstanti. Ovo je moguće samo ako je svaki sabirak stalan. Zbog toga se ukupna energije E predstavlja kao zbir dve konstante E_1 i E_2 :

$$E = E_1 + E_2. \quad (9.1.14)$$

Uz ovu smenu jednačina (9.1.13) rastavlja se na dve. Prva jednačina glasi:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) \psi_1 &= E_1 \Leftrightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2(M+m)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) \psi_1 &= E_1 \psi_1. \end{aligned} \quad (9.1.15)$$

Druga jednačina je:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right) \psi_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2 + y_r^2 + z_r^2}} &= E_2 \Leftrightarrow \\ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \right) \psi_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\sqrt{x_r^2 + y_r^2 + z_r^2}} \psi_2 &= E_2 \psi_2. \end{aligned} \quad (9.1.16)$$

Jednačinom (9.1.15) opisuje se slobodno (translatorno) kretanje čestice mase $(M+m)$. Ova jednačina može da se, metodom razdvajanja promenljivih, rastavi na tri jednačine i to uvođenjem smene:

$$\psi_1 = \psi_1^*(x_0) \cdot \psi_2^*(y_0) \cdot \psi_3^*(z_0) \quad (9.1.17)$$

gde smo zvezdicom označili neke nove funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive (zvezdicom obično obeležavamo funkciju konjugovano kompleksnu funkciji ψ). Zamenom (9.1.17) u (9.1.15) uz uslov:

$$E_1 = E_1^* + E_2^* + E_3^* \quad (9.1.18)$$

dobija se sistem od tri diferencijalne jednačine, sa po jednom nezavisno promenljivom:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2(m+M)} \frac{d^2 \psi_1^*}{dx_0^2} &= E_1^* \psi_1^*; \quad -\frac{\hbar^2}{2(m+M)} \frac{d^2 \psi_2^*}{dy_0^2} = E_2^* \psi_2^*; \\ -\frac{\hbar^2}{2(m+M)} \frac{d^2 \psi_3^*}{dz_0^2} &= E_3^* \psi_3^*. \end{aligned} \quad (9.1.19)$$

Rešenja ovih jednačina poznata su odnarije – to su funkcije De Brojljevih talasa oblika npr. za ψ_1^* :

$$\psi_1^* = C_1 \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \sqrt{2(M+m)Ex_0}\right\} + C_2 \exp\left\{\frac{-i}{\hbar} \sqrt{2(M+m)Ex_0}\right\}. \quad (9.1.20).$$

Rešenja ψ_2^* i ψ_3^* analognog su oblika kao (9.1.20), a ukupno rešenje jednako je proizvodu ψ_1^* , ψ_2^* i ψ_3^* . Još jednom istaknimo da je energija E_1 iz jednačine (9.1.18) doprinos energiji atoma vodonika zbog slobodnog (translatorskog) pomeranja atoma. U skladu s tim, vrednost energije E_1 nije kvantovana. Struktura energijskih nivoa vodonika, očigledno, biće određena Kulonovim potencijalom. Odgovori na pitanja koja su energijska stanja atoma vodonika i kakve su talasne funkcije, dobijaju se rešavanjem Šredingerove jednačine (9.1.16).

9.1.2 Transformacija pravouglih (Dekartovih) u sferne koordinate

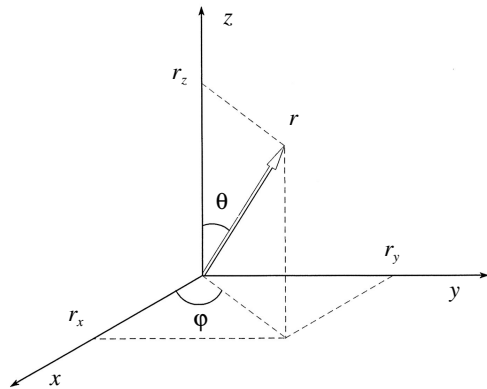
Jednačinu (9.1.16), koja predstavlja Šredingerovu jednačinu u Dekartovim koordinatama za vodonikov atom, napisaćemo izostavljanjem indeksa 2 uz funkciju ψ , u obliku:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \psi = E\psi$$

pri čemu je u izrazu za Kulonov potencijal, vrednost kvadratnog korena zamenjena relativnom koordinatnom r – rastojanja elektrona od jezgra:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \quad (9.1.21)$$

Radi jednostavnosti pisanja, izostavljena je oznaka r u indeksu koordinata. Može se pokazati da promenljive u diferencijalnoj jednačini (9.1.16) zbog faktora (9.1.21) ne mogu da se razdvoje. Pošto se Kulonov potencijal odlikuje sfernom simetrijom, problem se rešava prevođenjem jednačine (9.1.16) u sferne koordinate.



Slika 9.1.1 Veza između Dekartovog i sfernog koordinatnog sistema.

Veza između sfernih koordinata r , θ i φ i Dekartovih koordinata x , y i z , Slika (9.1.1) je sledeća:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & 0 \leq r &\leq \infty; \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi & \varphi &= \arctan\left(\frac{y}{x}\right) & 0 \leq \varphi &\leq 2\pi; \\ z &= r \cos \theta & \theta &= \arctan\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z}\right) & 0 \leq \theta &\leq \pi. \end{aligned} \quad (9.1.22)$$

Sada treba da odredimo operator $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ u sfernim koordinatama. Ovu transformaciju vršimo na sledeći način – uzmimo npr. $\partial\psi/\partial x$:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial\psi}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (9.1.23)$$

Potrebno je, dakle, da se odrede izvodi sfernih koordinata po Dekartovim koordinatama:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot 2x = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi; \\ \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{1}{1 + \frac{x^2 + y^2}{z^2}} \cdot \frac{1}{2z} \cdot \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2}} \cdot 2x = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}; \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} &= -\frac{1}{1 + \frac{y^2}{x^2}} \cdot \frac{y}{x^2} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}. \end{aligned}$$

Na sličan način izvode se i ostale jednačine, pa se dobija:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}; \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi, \quad \frac{\partial \theta}{\partial y} = \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta}; \\ \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta, \quad \frac{\partial \theta}{\partial z} = -\frac{\sin \theta}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (9.1.24)$$

Koristeći jednačine (9.1.24), nalazi se da je:

$$\frac{\partial\psi}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial\psi}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial\psi}{\partial \varphi};$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}; \\ \frac{\partial \Psi}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta}.\end{aligned}\quad (9.1.25)$$

Drugi izvodi po Dekartovim koordinatama transformišu se u druge izvode po sfernim koordinatama na sledeći način:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) = \\ &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) = \\ &= \sin \theta \sin \varphi \left[\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \theta} - \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \varphi} - \frac{\cos \varphi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} \right] + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \left[\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \theta} + \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi \partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r \sin^2 \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} \right] + \\ &\quad + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \left[\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r \partial \varphi} + \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi \partial \theta} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} \right].\end{aligned}$$

Sličnim izračunavanjem nalaze se i izrazi za $\partial^2 \Psi / \partial x^2$ i $\partial^2 \Psi / \partial z^2$, pa je:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2}. \quad (9.1.26)$$

Kako je:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \frac{\operatorname{ctg} \theta}{r^2} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right)$$

sledi:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2}. \quad (9.1.27)$$

Drugi pogodan oblik dobija se ako se uoči da je:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} &= \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial(r\psi)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} + \psi \right) = r \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \Rightarrow \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}.\end{aligned}\quad (9.1.28)$$

9.1.3 Razdvajanje promenljivih u Šredingerovoj jednačini za vodonikov atom i za sisteme slične vodoniku

Šredingerova jednačina u sfernim koordinatama za jednoelektronski sistem glasi:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0.\quad (9.1.29)$$

Metod razdvajanja promenljivih, koji smo koristili i do sada, upotrebićemo za rešavanje jednačine (9.1.29) u kojoj funkcija zavisi sada od tri promenljive, r , θ i φ . Rešenje jednačine (funkcija ψ) predstavimo u obliku proizvoda tri funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive. Nameravamo da ovim postupkom jednačinu (9.1.29) rastavimo na tri prostije diferencijalne jednačine u kojima odgovarajuće funkcije zavise samo od jedne promenljive. Za početak uvode se dve funkcije $R(r)$ i $S(\theta, \varphi)$:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot S(\theta, \varphi).\quad (9.1.30)$$

Tada je:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = S \frac{dR}{dr}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} = R \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} = R \frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2}.$$

Uvrštavajući (9.1.30), kao i izračunate izvode, u (9.1.29) i množeći dobijenu jednačinu sa $r^2/(RS)$ dobija se:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Z \frac{e^2}{r} \right) r^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{S} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) = 0.\quad (9.1.31)$$

Leva strana jednačine (9.1.31) sastoji se iz dva člana od kojih je jedan funkcija samo r koordinate, a drugi je funkcija samo koordinata θ i φ . Pošto je njihov zbir jednak nuli, mogu da se izjednače sa konstantama iste apsolutne vrednosti, ali suprotnog znaka. Ovu konstantu obeležimo sa f . Tada se jednačina (9.1.31) rastavlja na dve:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \right) r^2 = +f \quad (9.1.32)$$

$$\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{1}{S} \frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial S}{\partial \theta} \right) = -f. \quad (9.1.33)$$

Zatim se na jednačinu (9.1.33) ponovo primeni metod razdvajanja promenljivih. Funkciju $S(\theta, \varphi)$ prikazaćemo kao proizvod dve nove funkcije, $\Theta(\theta)$ i $\Phi(\varphi)$ od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive:

$$S(\theta, \varphi) = \Phi(\varphi) \cdot \Theta(\theta). \quad (9.1.34)$$

Uzimajući u obzir da je:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \varphi^2} = \Theta \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}; \quad \frac{\partial S}{\partial \theta} = \Phi \frac{d\Theta}{d\theta}$$

a zatim uvrštavanjem izvoda (9.1.34) u (9.1.33), dobija se, posle množenja sa $\sin^2\theta$:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + \frac{\sin\theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + f \sin^2\theta = 0. \quad (9.1.35)$$

Prvi član jednačine (9.1.35) zavisi samo od φ , a drugi i treći zavise od θ . Izjednačavanjem prvog člana jednačine (9.1.35) sa konstantom $-m^2$, a zbira drugog i trećeg mora biti $+m^2$, tako da je ukupan zbir sva tri člana nula dobijaju se dve diferencijalne jednačine:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (9.1.36)$$

odnosno:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(f - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0. \quad (9.1.37)$$

Prema tome, problem rešavanja Šredingerove jednačine za atom vodonika svodi se na rešavanje tri obične diferencijalne jednačine, jedne radialne (9.1.32) i dve ugaone, po φ (9.1.36) i po θ (9.1.37).

9.1.4 Rešavanje ugaone Šredingerove jednačine (po φ)

Rešenje jednačine (9.1.36):

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

potražićemo u obliku:

$$\Phi = Ne^{\alpha\varphi}$$

(N je konstanta normiranja). Tada je:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = N\alpha^2 e^{\alpha\varphi}$$

pa se uvrštavanjem u (9.1.36) dobija karakteristična (kvadratna) jednačina:

$$\alpha^2 + m^2 = 0; \Rightarrow \alpha = \pm i|m|, \quad \alpha = im$$

pri čemu je dozvoljeno da m ima i pozitivne i negativne vrednosti. Dakle, rešenje jednačine (9.1.36) je:

$$\Phi = Ne^{im\varphi}.$$

Kako talasna funkcija mora da bude jednoznačna (što u ovom slučaju znači da njena vrednost za uglove φ i $\varphi + 2k\pi$ mora da bude ista), mora da bude ispunjen i uslov:

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi + 2\pi)} = e^{im\varphi} \cdot e^{2\pi im}$$

odakle sledi:

$$1 = i \cdot \sin 2m\pi + \cos 2m\pi; \Rightarrow \sin 2m\pi = 0; \quad \cos 2m\pi = 1$$

što je ispunjeno samo kada je m ceo broj. Dakle:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Vrednost konstante normiranja N nalazimo iz uslova:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \cdot \Phi d\varphi = 1; \quad \int_0^{2\pi} (Ne^{im\varphi})^* \cdot Ne^{im\varphi} d\varphi = 1$$

ili posle integraljenja:

$$N^2 \cdot 2\pi = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Prema tome, rešenje Šredingerove jednačine (9.1.36) je kompleksna funkcija:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}. \quad (9.1.38)$$

9.1.5 Rešavanje ugaone Šredingerove jednačine (po θ)

Jednačina (9.1.37):

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(f - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

uvodenjem smene: $x = \cos \theta$ svodi se na oblik:

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] + \left(f - \frac{m^2}{1-x^2} \right) \Theta = 0 \quad (9.1.39)$$

jer je:

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{d}{dx} \frac{dx}{d\theta} = -\sin \theta \frac{d}{dx}.$$

Rešenje diferencijalne jednačine (9.1.39) tražimo u obliku:

$$\Theta = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \cdot u(x) \quad (9.1.40)$$

pri čemu funkciju $u(x)$ treba odrediti. Potražićemo $d\Theta/dx$ i zajedno sa Θ zameniti u (9.1.39). Posle sređivanja i skraćivanja sa $(1-x^2)^{m/2}$ dobija se jednačina koju treba da zadovoljava funkcija $u(x)$:

$$(1-x^2)u'' - 2(|m|+1) \cdot x \cdot u' + (f-|m|-m^2) \cdot u = 0; \quad u' \equiv \frac{du}{dx}; \quad u'' \equiv \frac{d^2u}{dx^2}. \quad (9.1.41)$$

Diferencijalnu jednačinu (9.1.41) nećemo direktno rešavati nego ćemo pokazati kako se polazeći od određene funkcije, njenim diferenciranjem, dobija diferencijalna jednačina po obliku identična našoj čije rešenje tražimo. Uvodimo prvo funkciju:

$$y = (x^2-1)^l \quad (9.1.42)$$

pri čemu je l ceo, pozitivan broj. Logaritmovanjem i diferenciranjem po x dobija se iz (9.1.42):

$$(1-x^2)y' + 2lxy = 0.$$

Ako se ova jednačina $(k+1)$ puta diferencira po x i ako se uvede oznaka:

$$z = \frac{d^k y}{dx^k} = \frac{d^k (x^2-1)^l}{dx^k} \quad (9.1.43)$$

dobija¹² se nova (diferencijalna) jednačina koja glasi:

$$(1 - x^2)z'' - 2(k - l + 1)xz' + (2l - k) \cdot (k + 1)z = 0 \quad (9.1.44)$$

i koja je identična sa jednačinom (9.1.41), kada je:

$$u = c'z; \quad |m| + 1 = k - l + 1; \quad (2l - k) \cdot (k + 1) = f - |m| - m^2 \quad (9.1.45)$$

gde c' može da bude neka proizvoljna konstanta. Iz (9.1.45) sledi:

$$k = l + |m| \quad \text{i} \quad f = l(l + 1). \quad (9.1.46)$$

Uzimajući u obzir (9.1.45) i (9.1.46) konačno dobijamo funkciju $u(x)$:

$$u(x) = c' \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l. \quad (9.1.47)$$

Uvrštavanjem (9.1.47) u (9.1.40) dobija se rešenje ugaone Šredingerove jednačine po θ :

$$\Theta(\theta) = c' (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l; \quad x \equiv \cos \theta. \quad (9.1.48)$$

U matematici se funkcije tipa (9.1.48) nazivaju pridruženi Ležanrovi (Legendre) polinomi, pa rešenje ugaone Šredingerove jednačine može da se napiše i u obliku:

$$\Theta(\theta) = NP_l^m(x) = NP_l^m(\cos \theta) \quad (9.1.48a)$$

pri čemu su sa P_l^m označeni pridruženi Ležanrovi polinomi, dok je N konstanta normiranja u koju je uključena konstanta c' . Pridruženi Ležanrovi polinomi definišu se kao:

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} (1 - x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2 - 1)^l$$

gde su sa $P_l(x)$ označeni Ležanrovi polinomi:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l.$$

¹² Pri tom se koristi binomni obrazac: $\frac{d^n}{dx^n}(uv) = \left(\frac{d^n}{dx^n}u\right)v + n\left(\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}u\right)\frac{dv}{dx} + \dots$

Naglasimo da l može da ima samo celobrojne vrednosti i da je $|m| \leq l$ - kada bi l bilo manje od $|m|$, izraz (9.1.48) bi postao nula. Za dato l postoji $(l + 1)$ rešenja koja odgovaraju sledećim vrednostima $|m|$:

$$|m| = 0, l, 2, \dots, l. \quad (9.1.49)$$

Vrednost konstante normiranja može se odrediti iz uslova:

$$\int_0^\pi \Theta^* \Theta \sin \theta d\theta = 1$$

i ona iznosi:

$$N_\theta = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}}$$

pa je $\Theta(\theta)$ konačno:

$$(9.1.48b) \quad \Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta); \quad |m| \leq l.$$

9.1.6 Rešavanje radijalne Šredingerove jednačine

Preuređivanjem, množenjem sa R/r^2 i uvrštavanjem $f = l(l+1)$, radijalna jednačina dobija oblik:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[A + 2\frac{B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (9.1.50)$$

pri čemu uvodimo oznake:

$$A = \frac{2\mu E}{\hbar^2}; \quad B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2}. \quad (9.1.51)$$

Odredićemo prvo rešenje asimptotskog oblika jednačine (9.1.50) i to u slučaju kada $r \rightarrow \infty$. Tada članovi koji sadrže $1/r$ i $1/r^2$ postaju jednaki nuli, pa se jednačina (9.1.50) svodi na znatno prostiju diferencijalnu jednačinu:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + AR = 0. \quad (9.1.52)$$

Rešenja diferencijalne jednačine (9.1.52) lako se nalaze i ona su oblika:

$$R(r) = C_1 e^{\sqrt{-A}r} + C_2 e^{-\sqrt{-A}r} \quad (9.1.53)$$

gde su C_1 i C_2 proizvoljne konstante. U eksponentu jednačine (9.1.53) javlja se $\sqrt{-Ar}$. Znak „-“ uz A potreban je da bi kvadratni koren bio realan broj, jer je konstanta A , proporcionalna energiji, pa ima negativnu vrednost. Imajući na umu da talasna funkcija mora da bude konačna za sve vrednosti r , pa i za $r \rightarrow \infty$, izabraćemo $C_1 = 0$. Stavljajući da je $C_2 = C$, dobija se:

$$R(r) = Ce^{\sqrt{-A}r}. \quad (9.1.53a)$$

Opšte rešenje jednačine (9.1.50) dobija se korišćenjem izraza (9.1.53a) ako se C shvati kao funkcija r . Uvodimo sada novu promenljivu:

$$\rho = 2\sqrt{-A}r.$$

Uzimajući u obzir da je:

$$\frac{d}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{d}{d\rho} = 2\sqrt{-A} \frac{d}{d\rho}; \quad \frac{d^2}{dr^2} = \left(\frac{d\rho}{dr}\right)^2 \frac{d^2}{d\rho^2} = -4A \frac{d^2}{d\rho^2}$$

jednačinu (9.1.50) transformišemo i izražavamo po novoj promenljivoj ρ :

$$(9.1.50a) \quad \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0.$$

Zatim rešenje predstavljamo u obliku:

$$R(\rho) = C(\rho)e^{-\frac{\rho}{2}} \quad (9.1.54)$$

pa se zamenom (9.1.54) i odgovarajućih izvoda u (9.1.50a), dobija jednačina koju mora da zadovoljava funkcija $C(\rho)$:

$$\frac{d^2 C}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right) \frac{dC}{d\rho} + \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1\right) \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] C = 0. \quad (9.1.55)$$

Rešenje ove jednačine tražimo u obliku reda¹³

$$C(\rho) = \sum_v a_v \rho^{v+s}; \quad a_0 \neq 0. \quad (9.1.56)$$

Iz (9.1.56) sledi:

¹³ U jednačini (9.1.55) javljaju se singulariteti $1/\rho$ i $1/\rho^2$ pri $\rho = 0$. Zato se funkcija $C(\rho)$ predstavlja potencijalnim redom koji počinje članom ρ^s , pri čemu će broj $s > 0$ biti određen zahtevom da talasna funkcija bude konačna kada $\rho \rightarrow 0$.

$$\frac{dC(\rho)}{d\rho} = \sum_v (v+s)a_v \rho^{v+s-1}; \quad \frac{d^2 C(\rho)}{d\rho^2} = \sum_v (v+s)(v+s-1)a_v \rho^{v+s-2}. \quad (9.1.57)$$

Uvrštavajući (9.1.56) i (9.1.57) u (9.1.55) dobija se:

$$\begin{aligned} \sum_v \{ (v+s)(v+s-1)a_v \rho^{v+s-2} + 2(v+s)a_v \rho^{v+s-2} - (v+s)a_v \rho^{v+s-1} + \\ + \left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1 \right) a_v \rho^{v+s-1} - l(l+1)a_v \rho^{v+s-2} \} = 0. \end{aligned} \quad (9.1.58)$$

Da bi bila zadovoljena jednakost (9.1.58), koeficijenti uz sve stepene uz ρ moraju da budu jednaki nuli. Iz uslova da je koeficijent uz najniži stepen od ρ , ρ^{s-2} jednak je nuli, dobija se:

$$s(s-1)a_0 + 2sa_0 - l(l+1)a_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad s^2 + s - l(l+1) = 0$$

odnosno:

$$s = \begin{cases} l \\ -(l+1). \end{cases}$$

Samo prva od dve mogućnosti ($s=l$) daje pozitivne vrednosti za s , pa, prema tome, obezbeđuje konačnost talasne funkcije za $r=0$. Zato ćemo na svakom mestu u (9.1.58) s zameniti sa l . Izjednačavanjem koeficijenata uz stepene ρ^{v+l-1} s nulom, dobija se:

$$(v+l+1)(v+l)a_{v+1} + 2(v+l+1)a_{v+1} - (v+l)a_v + \left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - 1 \right) a_v - l(l+1)a_{v+1} = 0$$

odakle sledi:

$$\frac{a_{v+1}}{a_v} = \frac{v+l+1 - \frac{B}{\sqrt{-A}}}{(v+l+1)(v+l) + 2(v+l+1) - l(l+1)}. \quad (9.1.59)$$

Jednačina (9.1.59) predstavlja rekurentnu formulu – ona omogućava da se svi koeficijenti reda (9.1.56) izraze preko jednog – npr. a_0 . Prema tome, funkcija $R(\rho)$ se do na konstantan faktor može predstaviti u obliku:

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \sum_v a_v \rho^{v+l} \quad \text{gde je} \quad \rho = 2\sqrt{-A}r. \quad (9.1.60)$$

Usled zahteva da funkcija $R(\rho)$ bude konačna funkcija, polinom $R(\rho)$ **mora** da se prekine posle k -tog člana. Pokazaćemo i zašto. Na osnovu jednačine (9.1.59) sledi:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \frac{a_{v+1}}{a_v} = \frac{1}{v}. \quad (9.1.61)$$

Analizirajmo sada funkciju e^ρ koja je beskonačna kada $\rho \rightarrow \infty$. Kada funkciju e^ρ razvijemo u Mak Lorenov red i izračunamo količnik sukcesivnih članova reda dobijamo:

$$e^\rho = \sum_{v=0}^{\infty} \frac{\rho^v}{v!} = \sum_{v=0}^{\infty} b_v \rho^v \Rightarrow \frac{b_{v+1}}{b_v} = \frac{1}{v+1}.$$

Upoređivanjem količnika sukcesivnih članova Mak Lorenovog razvoja funkcije e^ρ i našeg reda $R(\rho)$, (9.1.61), zaključujemo da bi beskonačna suma reda $\sum a_v \rho^{v+l}$ težila baš funkciji e^ρ . U tom slučaju je:

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} \cdot e^\rho = e^{\frac{\rho}{2}}; \quad \rho \rightarrow \infty \Rightarrow R(\rho) \rightarrow \infty$$

dakle, funkcija $R(\rho)$ bi imala beskonačnu vrednost, što nije dozvoljeno. Zbog toga suma $\sum a_v \rho^{v+l}$ mora da se prekine posle k -tog člana. To istovremeno znači da koeficijent uz $(k+1)$ -vi član reda, a_{k+1} mora da bude jednak nuli. Ako se ovaj uslov unese u rekurentnu formulu (9.1.59) dobija se sledeća jednakost:

$$k+l+1 - \frac{B}{\sqrt{-A}} = 0. \quad (9.1.62)$$

Kada se zbir pozitivnih, celih brojeva $(k+l+1)$ označi sa n , pri čemu n može da ima vrednosti $l+1$, $l+2$, itd. (jer je $k+l$ najmanje nula), dobija se:

$$n = \frac{B}{\sqrt{-A}}$$

ili ako se zamene ranije uvedene oznake za A i B dobija se:

$$E = E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{n^2 h^2}. \quad (9.1.63)$$

Jednačina (9.1.63) ista je kao i Borova jednačina za energiju vodonikovog atoma (4.2.13). I prema ovoj jednačini vrednosti energije su kvantovane (brojem n). Broj n javlja se u postupku matematičkog rešavanja diferencijalne jednačine kojom opi-

sujemo vodonikov atom, odnosno kao posledica zahteva da talasna funkcija bude konačna. Prema tome, energija vodonikovog atoma može da ima samo diskretne vrednosti, određene jednačinom (9.1.63). Kako sledi iz jednačine (9.1.63), energija zavisi samo od tzv. glavnog kvantnog broja n , a ne od kvantnih brojeva l ili m .

Svakoј energijskoј vrednosti odgovara niz *svojstvenih funkcija* ψ koje odgovaraju različitim vrednostima brojeva l i m . Kako za određeno n , broj l može da ima vrednosti $n-1, n-2, \dots, 0$, a za svako l broj može da bude $-l, -l+1, -l+2, \dots, +l$, dakle, ukupno $(2l+1)$ vrednosti, *degeneracija* energijskog nivoa koji ima glavni kvantni broj n je:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{n}{2}(1+2n-1) = n^2.$$

U skladu sa svim onim što je rečeno, radijalna funkcija $R(r)$, jednačina (9.1.60) je oblika:

$$R_{nl}(\rho) = N e^{\frac{-\rho}{2}} \sum_{v=0}^k a_v \rho^{v+l} = N e^{\frac{-\rho}{2}} \rho^l \sum_{v=0}^k a_v \rho^v; \quad \rho = 2\sqrt{-A} r \quad (9.1.64)$$

k je poslednji član reda, $k=n-l-1$. N je konstanta normiranja. Polinom:

$$G(\rho) = \rho^l \sum_{v=0}^k a_v \rho^v$$

blisko je povezan sa tzv. *pridruženim Lagerovim (Laguerre) polinomima* stepena $r-s$ i reda s , koji se definišu kao:

$$L_r^s(\rho) = \frac{d^s}{d\rho^s} L_r(\rho)$$

gde je $L_r(\rho)$, *Lagerov polinom* stepena r :

$$L_r(\rho) = e^{\rho} \frac{d^r}{d\rho^r} \rho^r e^{-\rho}.$$

Može se pokazati da je:

$$G(\rho) = \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

pa rešenje radijalne jednačine može da se napiše u obliku:

$$R_{nl}(\rho) = N_{n,l} e^{\frac{-\rho}{2}} G(\rho) = N_{n,l} e^{\frac{-\rho}{2}} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (9.1.65)$$

gde je $N_{n,l}$ konstanta normiranja.

Znajući definiciju Lagerovih odnosno *pridruženih Lagerovih polinoma*, pokažaćemo kako se određuje radijalna talasna funkcija u slučaju kada je $n=1$, $l=0$, $m=0$.

Znači, treba odrediti L_1^1 :

$$L_1 = e^{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho e^{-\rho}) = e^{\rho} (e^{-\rho} - \rho e^{-\rho}) = 1 - \rho;$$

$$L_1^1 = \frac{d}{d\rho} (1 - \rho) = -1 \quad \Rightarrow \quad G(\rho) = \rho^0 (-1) = -1.$$

Radijalna funkcija za $n=1$ i $l=0$, ima, dakle, oblik:

$$R_{1,0}(r) = -N_{1,0} e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Konstanta normiranja $N_{1,0}$ određuje se iz uslova:

$$\int_0^{\infty} (R_{1,0})^2 dV = \int_0^{\infty} (R_{1,0})^2 r^2 dr = 1$$

(deo elementa zapremine po r je $r^2 dr$). Dalje:

$$N^2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{\rho}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} r^2 dr = N^2 \int_0^{\infty} e^{-2\sqrt{-A}r} r^2 dr$$

pa se posle parcijalnog integraljenja dobija:

$$N^2 \left\{ -\frac{1}{2\sqrt{-A}} r^2 e^{-2\sqrt{-A}r} - \frac{2r}{2\sqrt{-A}} e^{-2\sqrt{-A}r} + \frac{1}{2 \cdot 2A^{\frac{3}{2}}} e^{-2\sqrt{-A}r} \right\} \Big|_0^{\infty} = 1$$

Posle zamene granica i vraćajući se na definiciju A , jednačina (9.1.51) u kojoj se zamenjuje izraz za energiju vodonikovog atoma, jednačina (9.1.63), dobija se:

$$\frac{1}{4A^{\frac{3}{2}}} N^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad N_{1,0} = -2 \left[(-A)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{3}{2}} \Rightarrow N_{1,0} = -2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

gde je:

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (9.1.66)$$

Kod vodonikoidnih jona velikog rednog broja Z , kada se može smatrati da je redukovana masa μ jednaka masi elektrona m_e , a_0 odgovara tačno Borovom poluprečniku (dužina od 0,529 Å). Kada se u jednačini:

$$\rho = \sqrt{-A} \cdot r$$

zameni vrednost za A odnosno za energiju E prema jednačini (9.1.63) i uzme u obzir jednačina (9.1.66) za Borov poluprečnik, dobija se:

$$\rho = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0} \quad (9.1.67)$$

pa radijalna talasna funkcija za slučaj $n=1$ i $l=0$ konačno dobija oblik:

$$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \quad (9.1.68)$$

Radijalne funkcije $R(\rho)$ nose u svom indeksu brojeve n i l , čime je naznačeno da oblik Lagerovog polinoma zavisi od izbora n i l . Naglasimo još jednom, da pri zadatom n , broj l može da uzima vrednosti određenom jednačinom $l \leq n - 1$.

9.1.7 Atomske orbitale

Talasne funkcije koje se dobijaju rešavanjem Šredingerove jednačine za vodonikov atom imaju oblik:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) \quad (9.1.69)$$

pri čemu je:

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad -l \leq m \leq l \quad (9.1.70)$$

$$\Theta(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \cdot \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l; \quad x = \cos \theta \quad (9.1.71)$$

$l = n - 1, n - 2, \text{ itd.}$

$$R_{n,l}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (9.1.72)$$

$$\rho = 2\sqrt{-A}r, \quad A = \frac{2\mu E}{\hbar^2}, \quad a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2}. \quad (9.1.73)$$

Izraz za a_0 definisan je jednačinom (9.1.66), a funkcionalne veze između ρ i r , odnosno konstante A i energije E , definisane su jednačinama (9.1.60) i (9.1.51). Funk-

cije su normirane na jedinicu tako da koeficijenti ispred pojedinih funkcija označavaju faktore normiranja.

Ispitivanje zavisnosti talasne funkcije od koordinata daje predstavu o verovatnoći nalaženja elektrona u nekoj tački prostora. Tako, za određeni pravac θ i φ , možemo ispitati raspodelu verovatnoće duž radijus vektora povučenog iz jezgra. Samu verovatnoću nalaženja elektrona određuje proizvod kvadrata talasne funkcije $|\psi_{n,l,m}|^2$ i elemenata zapremine dV ili u opštem slučaju $\psi_{n,l,m} \cdot \psi_{n,l,m}^* dV$ ($dV = dx dy dz = r^2 dr \sin \theta d\theta \cos \varphi d\varphi$).

Talasne funkcije pojedinačnih elektrona atoma i molekula nazivaju se **orbitale**. U zavisnosti od vrednosti broja l , orbitale mogu da budu s -tipa ($l=0$), p -tipa ($l=1$), d -tipa ($l=2$), f -tipa ($l=3$), itd. Ali, pre nego što predemo na analizu orbitala moramo preciznije utvrditi značenje brojeva n , l i m kojima je određen oblik talasne funkcije ψ .

Kvantni brojevi

Pri rešavanju Šredingerove jednačine za vodonikov atom, javljaju se brojevi n , l i m koji su odgovarajuća zamena za kvantne brojeve uvedene u okviru Bor-Sommerfeldove teorije. Poznato je, međutim, da su kvantni brojevi u okviru Bor-Sommerfeldove teorije, bili uvedeni *ad hoc* (unapred), dok se pri rešavanju Šredingerove jednačine oni javljaju prirodno, kao posledica zahteva da talasna funkcija zadovoljava očigledne fizičke granične uslove.

Na jeziku kvantne mehanike kvantni brojevi su povezani sa svojstvenim vrednostima odgovarajućih operatora. Tako može da se pokaže da broj l zadovoljava jednačinu:

$$\hat{l}^2 \psi = l(l+1) \hbar^2 \psi$$

a broj m jednačinu:

$$\hat{l}_z \psi = m \hbar \psi$$

pri čemu su \hat{l}^2 i \hat{l}_z operatori koji se pomoću pravila kvantne mehanike pridružuju momentu impulsa (ugaonom momentu) i projekciji momenta impulsa na neku izbranu osu z . Navedene jednačine proučićemo podrobnije u odeljku 9.1.8.

s orbitale

Sve orbitale koje imaju nulti orbitni ugaoni moment ($l=0$) nazivaju se s orbitale. Kod s orbitala podrazumeva se da je i vrednost broja m takođe nula. Uzmimo sada $1s$ orbitalu. Broj (u ovom slučaju 1) ispred oznake s pokazuje vrednost glavnog kvantnog broja n . $1s$ orbitala odgovara atomu vodonika u njegovom **osnovnom** stanju – u stanju **najniže** energije (tada je glavni kvantni broj $n=1$). Ugaoni deo (po φ , θ) talasne funkcije $1s$ (kao i ostalih s funkcija, $2s$, $3s$, itd.) jednak je samo faktoru normiranja:

$$\Phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

videti jednačinu (9.1.37), dok je:

$$\Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

jer je:

$$N^2 \int_0^\pi \sin \theta d\theta = N^2 (-\cos \theta) \Big|_0^\pi = N^2 2 = 1 \quad \text{pa je} \quad N = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Treba pomeniti to da je deo elementa zapremine po θ jednak $\sin \theta \, d\theta$. Prema jednačini (9.1.69) $1s$ orbitala vodonika je:

$$\Psi_{1s} = R_{1s} \cdot \Phi_{1s} \cdot \Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (9.1.74)$$

pri čemu je za R_{1s} uzet izraz prema jednačini (9.1.68).

Na osnovu poznatih izraza za radijalnu funkciju, odnosno za Lagerove i pridružene Lagerove polinome mogu da se izračunaju i druge s orbitale:

$$\Psi_{2,0,0} = \Psi_{2s} = \frac{1}{4} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (2 - \rho) e^{-\frac{\rho}{2}}; \quad \rho = \frac{Zr}{a_0} \quad (9.1.75)$$

$$\Psi_{3,0,0} = \Psi_{3s} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} (6 - 6\rho + \rho^2) e^{-\frac{\rho}{2}}; \quad \rho = \frac{2Zr}{3a_0}. \quad (9.1.76)$$

U Tabeli 9.1.1 navedeni su analitički oblici radijalnih funkcija vodonikovog atoma, i to: $1s, 2s, 3s, 4s, 2p, 3p, 4p, 3d$ i $4f$ dok su na Slici 9.1.2 ove funkcije (odnosno njihovi kvadrati) prikazani grafički.

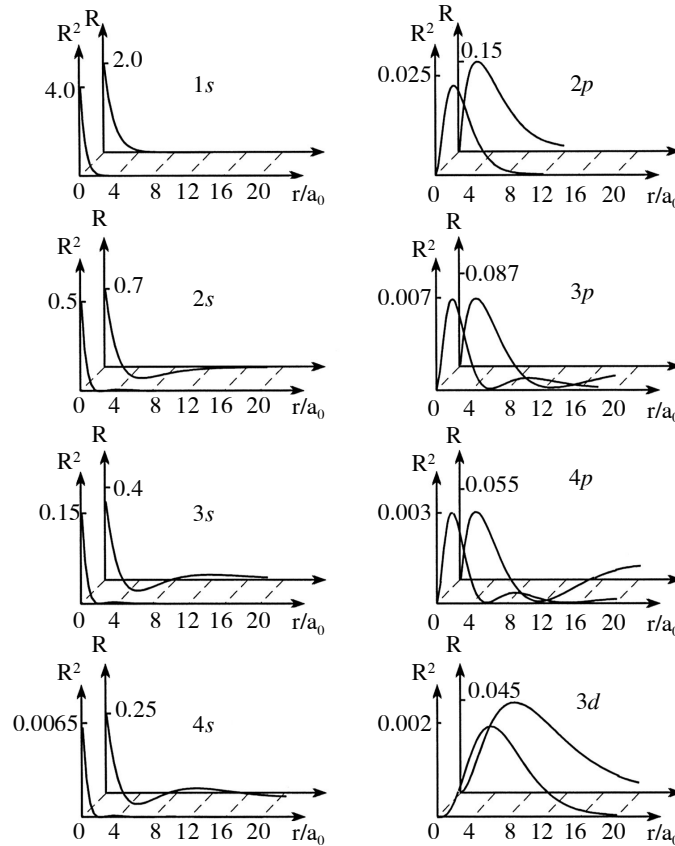
Sve s orbitale sferno su simetrične – ne pokazuju zavisnost od uglova θ i ϕ , što se eksplicitno vidi iz relacija od (9.1.74) do (9.1.76). Orbitala osnovnog stanja ($1s$) eksponencijalno opada sa rastojanjem od jezgra, Slika 9.1.2. Ovo upućuje na zaključak da je najveća gustina verovatnoće nalaženja elektrona u jezgru. Orbitala se prostire, međutim, prilično daleko od jezgra pokazujući to da postoji stvarna verovatnoća nalaženja elektrona i na ovim rastojanjima od jezgra. Talasne funkcije $2s$ i $3s$ slično se ponašaju, s tim što kvadrat talasne funkcije $2s$ ima, pored maksimalne vrednosti pri $r=0$, još jedan maksimum na udaljenosti od $4a_0$ od jezgra. Kvadrat talasne funkcije $3s$ ima dva takva maksimuma pri određenim vrednostima r . Ovo ukazuje na to da je na takvim mestima verovatnije naći elektron.

p orbitale

Kod p orbitala je orbitni¹⁴ kvantni broj $l=1$, što znači da elektron ima ugaoni moment intenziteta $\sqrt{2}\hbar$. Ako se razmotri radijalni deo p orbitale $R_{n,l}$ lako može da se pokaže da je analitički oblik $R_{2,1}$ orbitale:

¹⁴ Zadržavamo naziv „orbitni“ kvantni broj, mada na prvi pogled izraz „orbitalni“ izgleda primerenije jer Šredingerov formalizam ne koristi pojam „orbite“. S druge strane, naziv „orbitalni“ kvantni broj kao broj koji definiše tip orbitale nije dovoljno precizan jer može da se odnosi i na glavni i na magnetni kvantni broj, koji, takođe, određuju tip orbitale. Stoga koristimo naziv „orbitni“ kvantni broj kao broj koji kvantuje ugaoni moment atoma (elektrona).

$$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{2\sqrt{6}}\right) \rho e^{-\frac{\rho}{2}} ; \quad \rho = \frac{Zr}{a_0} . \quad (9.1.77)$$



Slika 9.1.2 Radijalne funkcije vodonikovog atoma.

Oblik polinoma po ρ određujemo na osnovu jednačine (9.1.65) i definicije pridruženog Lagerovog i Lagerovog polinoma. Neka je reč o $2p$ orbitali – u tom slučaju je $n=2$, $l=1$. Treba, prema tome, odrediti pridruženi Lagerov polinom L^3 kao i Lagerov polinom L_3 . Oblik polinoma, odnosno koeficijenti uz stepene polinoma mogu da se odrede i pomoću rekurentne jednačine (9.1.59), uz uslov da polinom:

$$\rho^l (a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + \dots + a_k \rho^k)$$

mora da se prekine kod k -tog člana. Tako se za $2p$ orbitalu nalazi:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{a_1}{a_0} = \frac{v+l+1-n}{(v+l+1)(v+l)+2(v+l+1)-l(l+1)} = \frac{0+1+1-2}{\dots\dots\dots} = 0$$

pri čemu se uzima da je $v=0$, $l=1$ i $n=2$. Iz prethodnog izraza sledi da je a_1 polinoma nula, što znači da polinom ima samo član a_0 . Dakle:

$$R_{2,1} = N_{2,1} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}.$$

Na isti način određuje se polinom po ρ za $3p$ orbitalu:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} = \frac{a_1}{a_0} = \frac{v+l+1-n}{(v+l+1)(v+l)+2(v+l+1)-l(l+1)} = \frac{0+1+1-3}{2+4-2} = -\frac{1}{4}$$

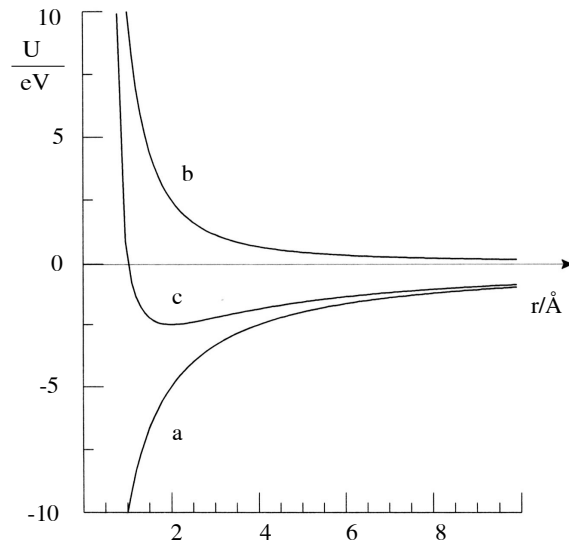
$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{1+1+1-3}{6+6-3} = 0.$$

Dakle, polinom, u slučaju $3p$ orbitale, ima oblik:

$$\text{const} \cdot \rho(4-\rho).$$

Radijalna funkcija $3p$ orbitale, zajedno sa konstantom normiranja može da se napiše kao:

$$R_{3,1}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} (4-\rho)\rho e^{-\frac{\rho}{2}}; \quad \rho = \frac{2Zr}{3a_0}. \quad (9.1.78)$$



Slika 9.1.3 Kada je $l=0$, potencijalna energija je isključivo Kulonova i sila je privlačna, kriva *a*. Ako elektron ima orbitni moment, kriva potencijalne energije ima drukčiji oblik od Kulonove – naročito u blizini jezgra i sila je tada odbojna, kriva *c*. Ovakav oblik potencijalne energije utiče na vrednost talasne funkcije u blizini jezgra. Kriva *b* pokazuje odbojni potencijal, $U \sim 1/r^2$.

Za razliku od s orbitala, kod p orbitala (ali i kod ostalih orbitala kod kojih je $l \neq 0$) vrednost talasne funkcije, pa i gustina verovatnoće nalaženja elektrona, u tački $r=0$ je nula. Na „klasičan” način ovo bi moglo da se rastumači postojanjem sile koja u blizini jezgra na elektron deluje odbojno. I zaista, ako se pogleda jednačina (9.1.50), napisana u nešto izmenjenom obliku:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R - \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[-\frac{1}{4(\pi\epsilon_0)} \frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] R = 0.$$

Tabela 9.1.1 Normirane radijalne talasne funkcije za $Z = 1$. $d=r/a_0$ i predstavlja rastojanje u atomskim jedinicama. Za vodonikoidne atome, u opštem slučaju, funkciju treba pomnožiti sa $(Z/a_0)^{3/2}$ a promenljivu d u eksponentu zameniti sa Zr/a_0 :

$$R_{1s}(d) = 2e^{-d}$$

$$R_{2s}(d) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{d}{2}} \left(1 - \frac{d}{2} \right)$$

$$R_{3s}(d) = \frac{2}{9\sqrt{3}} e^{-\frac{d}{3}} \left(3 - 2d + \frac{2}{9}d^2 \right)$$

$$R_{4s}(d) = \frac{1}{4} e^{-\frac{d}{4}} \left(1 - \frac{3}{4}d + \frac{1}{8}d^2 - \frac{1}{192}d^3 \right)$$

$$R_{2p}(d) = \frac{1}{2\sqrt{6}} d e^{-\frac{d}{2}}$$

$$R_{3p}(d) = \frac{4}{27 \cdot 3\sqrt{6}} d e^{-\frac{d}{3}} (6 - d)$$

$$R_{4p}(d) = \frac{1}{16\sqrt{3}} d e^{-\frac{d}{4}} \left(1 - \frac{1}{4}d + \frac{1}{80}d^2 \right)$$

$$R_{3d}(d) = \frac{4}{81\sqrt{30}} d^2 e^{-\frac{d}{3}}$$

$$R_{4d}(d) = \frac{1}{64\sqrt{5}} d^2 e^{-\frac{d}{4}} \left(1 - \frac{1}{12}d \right)$$

$$R_{4f}(d) = \frac{1}{768\sqrt{35}} d^3 e^{-\frac{d}{4}}$$

tada izraz u srednjoj zagradi daje veličinu efektivne potencijalne energije U_{ef} elektrona koji ima orbitni ugaoni moment \vec{l} :

$$U_{ef} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}.$$

Kada je $l = 0$, potencijalna energija je čisto Kulonovog tipa, Slika 9.1.3. Za $l \neq 0$, oblik krive potencijalne energije u blizini jezgra je drukčiji od Kulonove – sila je odbojna zbog doprinosa člana u kojem se javlja orbitni moment, Slika 9.1.3.

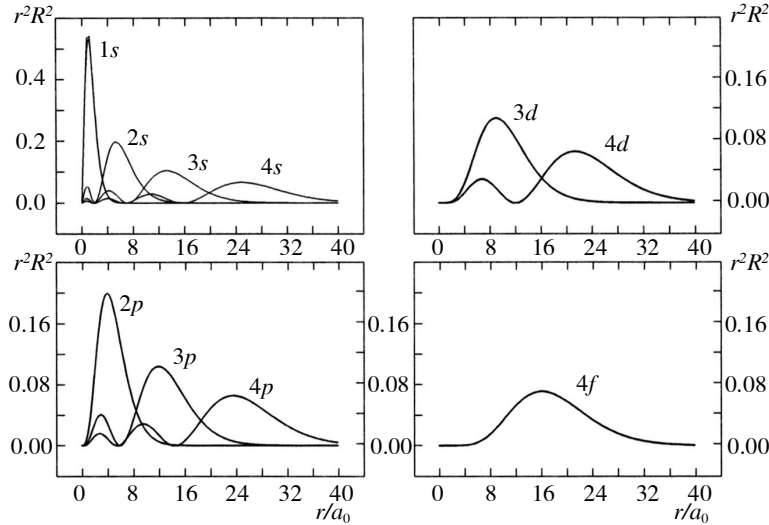
Radikalna distribuciona funkcija

Do sada je, na osnovu zavisnosti kvadrata talasne funkcije od rastojanja r , mogla da se odredi verovatnoća nalaženja elektrona na nekom rastojanju r od jezgra, ali u određenom pravcu θ i ϕ . Sada nas, međutim, interesuje verovatnoća nalaženja elektrona na nekom rastojanju r od jezgra, bez obzira na pravac, odnosno verovatnoća sa kojom se elektron može naći u bilo kojoj tački sferne ljuske debljine dr , na rastojanju r od jezgra. Zapremina sferne ljuske je:

$$r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = r^2 dr \int_0^{2\pi} d\phi (-\cos\theta) \Big|_0^\pi = 4\pi r^2 dr$$

dok je verovatnoća nalaženja elektrona u sfernoj ljusci debljine dr , na rastojanju r od jezgra, proizvod funkcije gustine verovatnoće i zapremine ljuske:

$$R^2 \times 4\pi r^2 dr = D(r)dr \quad D(r) = 4\pi r^2 R^2.$$



Slika 9.1.4 Radikalna distribuciona funkcija $[D(r) = 4\pi r^2 R^2(r)]$, kao funkcija rastojanja r , za različite orbitale.

Funkcija $D(r)$ naziva se radijalna distribuciona funkcija. Na Slici 9.1.4 prikazane su radijalne distribucione funkcije za $1s$, $2s$, $3s$, $2p$, $3p$, itd. orbitale. Sa dijagrama, između ostalog, sledi da je verovatnoća nalaženja elektrona u osnovnom stanju vodonika najveća pri vrednosti $r=0,529 \text{ \AA}$ – što odgovara poluprečniku prve Borove orbitale. Međutim, za razliku od Borovog modela, prema kojem se očekuje da se elektron kreće po **orbitama** određenog poluprečnika (za određeno energijsko stanje elektrona), talasna mehanika predviđa da elektron može da se nađe, sa izvesnom verovatnoćom, na bilo kom rastojanju r od jezgra. Za razliku od s orbitala i njihovih kvadrata, koje pokazuju da je najveća gustina verovatnoće nalaženja elektrona u jezgru, radijalna distribuciona funkcija ima vrednost nula za $r = 0$.

Prostorna zavisnost orbitala

Do sada smo proučavali zavisnost talasne funkcije od poluprečnika r . Bitno je, takođe, proučiti i usmerenost orbitala u prostoru, dakle zavisnost talasne funkcije, odnosno kvadrata talasne funkcije, od uglova θ i φ . Prostorni izgled orbitala određen je proizvodom funkcija $\Theta_{l,m}(\theta)$ i $\Phi_m(\varphi)$, koji se zove sferni harmonik $Y_{lm}(\theta, \varphi)$:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi). \quad (9.1.79)$$

Sferni harmonici su funkcije uglova θ i φ kod svih orbitala sa orbitnim kvantnim brojem l različitim od nule. Kod s orbitala kod kojih je $l = 0$, sferni harmonici svode se na konstante normiranja funkcija $\Theta_{l,m}(\theta)$ i $\Phi_m(\varphi)$, pa su zato s orbitale sferno simetrične. Pri određenom kvantnom broju l postoji $(2l+1)$ orbitala sa različitim kvantnim brojem m kojim se kvantuje vrednost projekcije orbitnog ugaonog momenta na pravac z -ose. Problem je, međutim, u tome što je funkcija $\Phi_m(\varphi)$ za $m \neq 0$ kompleksna pa je proizvod $\Theta_{l,m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$ neprikladan za vizuelno predstavljanje orbitala. Zato se pri vizuelnom predstavljanju sfernih harmonika, umesto funkcija $\Phi_m(\varphi)$ za $m \neq 0$, koriste linearne kombinacije funkcija $\Phi_m(\varphi)$ i $\Phi_{-m}(\varphi)$:

$$\Phi_m(\varphi) + \Phi_{-m}(\varphi) = N_\varphi \cos m\varphi \quad (9.1.80)$$

$$\Phi_m(\varphi) - \Phi_{-m}(\varphi) = N_\varphi \sin m\varphi \quad (9.1.81)$$

a ovo smemo da uradimo jer su nove talasne funkcije (koje predstavljaju linearne kombinacije početnih) takođe, rešenja Šredingerove jednačine za vodonikov atom, čija energija u odsustvu spoljašnjeg (magnetnog) polja zavisi samo od glavnog kvantnog broja n . Ovakve linearne kombinacije originalnih funkcija nisu, međutim, svojstvene funkcije operatora projekcije orbitnog ugaonog momenta l_z , jer ne odgovaraju jednoj vrednosti m . Kada se atom vodonika nalazi u magnetnom polju, kombinovanje talasnih funkcija s istom apsolutnom vrednošću za m , a s različitim znakom, nema smisla jer energija vodonikovog atoma u magnetnom polju zavisi od usmerenja vektora \vec{l} u magnetnom polju. Faktor normiranja N_φ iznosi u slučajevima kada je $m \neq 0$, $1/\sqrt{\pi}$, što lako može da se izračuna pomoću jednačine (9.1.80), a kada je $m = 0$, $1/\sqrt{(2\pi)}$, što znamo od ranije (poglavlje 9.1.4). Dakle, sferni harmonici imaju oblik:

$$Y_{l,m,\cos(|m|\varphi)}(\theta, \varphi) = N\Theta_{l,m}(\theta)\cos m\varphi \quad (9.1.82)$$

$$Y_{l,m,\sin(|m|\varphi)}(\theta, \varphi) = N\Theta_{l,m}(\theta)\sin m\varphi. \quad (9.1.83)$$

U drugom sfernom harmoniku izostavljena je imaginarna jedinica i jer se ona javlja kao multiplikativni faktor, pa kao takva može da se izostavi, jer i onako fizički smisao ima samo proizvod $\psi\psi^*$ ili $(Y Y^*)$ u kome se imaginarna jedinica gubi. U slučaju kada je $m = 0$, pri nekom l :

$$Y_{l,0}(\theta, \varphi) = N\Theta_{l,0}(\theta). \quad (9.1.84)$$

Odredićemo sada tri sferna harmonika $2p$ orbitale ($l = 1, m = \pm 1$ i 0). Pomoću formule (9.1.48) nalazimo prvo funkciju $\Theta_{1,1}$, $l = 1, |m| = 1$:

$$\Theta_{1,1}(\theta) = c'(1-x^2)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{d^2}{dx^2}(x^2-1)^1 \equiv \sin\theta; \quad x \equiv \cos\theta$$

pa je: $\Theta_{1,1}(\theta) = \text{const.} \cdot \sin\theta$. Lako se dobija da je $\Theta_{1,0}(\theta) = \text{const.} \cdot \cos\theta$ (za $l = 1$ i $m = 0$). Pozitivna linearna kombinacija funkcija $\Phi_1(\varphi)$ i $\Phi_{-1}(\varphi)$ je $\cos\varphi$, a negativna $\sin\varphi$, pa uzimajući u obzir vrednosti konstanti normiranja dobijaju se, konačno, izrazi za ova tri sferna harmonika:

$$Y_{1,1,\cos\varphi}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\varphi \quad (9.1.85)$$

$$Y_{1,1,\sin\varphi}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\sin\varphi \quad (9.1.86)$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta. \quad (9.1.87)$$

Znajući kako ugaoni tako i radijalni deo talasne funkcije za $l = 1$ i $n = 2$, jednačina (9.1.77), možemo napisati ukupnu talasnu funkciju, Ψ_{2p} ili $2p$ (broj 2 ispred p označava vrednost glavnog kvantnog broja) orbitalu:

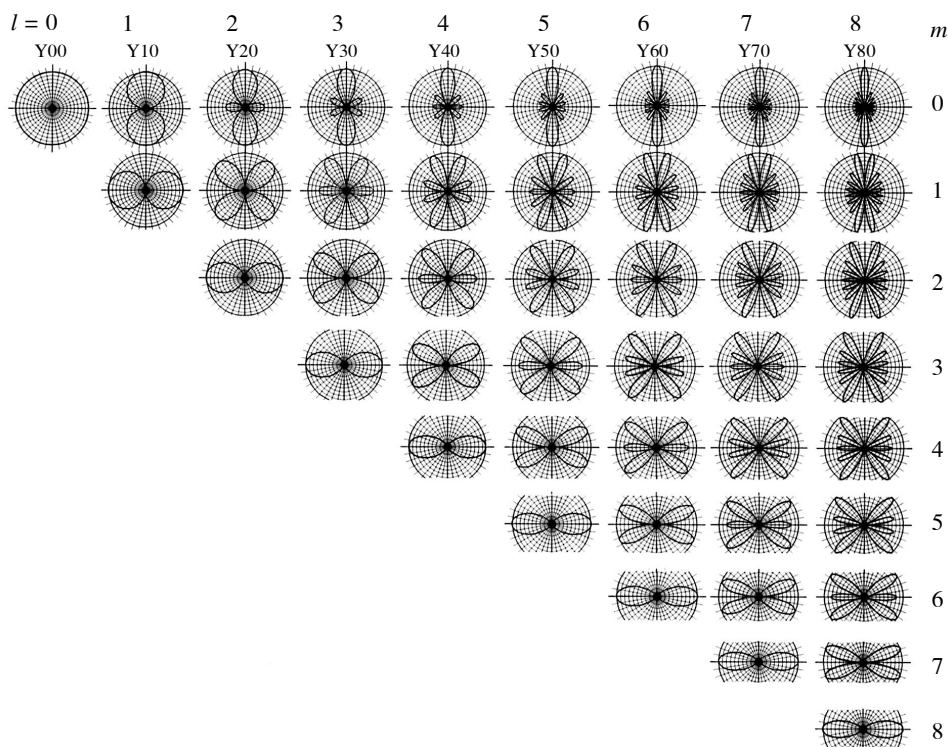
$$\Psi_{2,1,\cos\varphi} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\theta\cos\varphi = \Psi_{2p_x} \quad (9.1.88)$$

$$\Psi_{2,1,\sin\varphi} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}\sin\theta\sin\varphi = \Psi_{2p_y} \quad (9.1.89)$$

$$\Psi_{2,1,0} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\rho e^{-\frac{\rho}{2}}\cos\theta = \Psi_{2p_z} \quad (9.1.90)$$

$2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ orbitale definisane su jednakostima (9.1.88), (9.1.89) i (9.1.90). Indeksi x , y i z uz $2p$ potiču od toga što su ove funkcije proporcionalne x , y i z koordinatama,

izraženim u sfernom koordinatnom sistemu [videti (9.1.22)]. Time je i označena usmerenost orbitale duž određene ose. I zaista, prema (9.1.88) najveća vrednost $2p_x$ orbitale je za $\cos\varphi = 1$ i pri $\varphi = 0$ i π (pri prikazivanju orbitala uzimaju se apsolutne vrednosti funkcija $\sin\varphi$, $\cos\varphi$, $\sin\theta$, itd.), a to je u xy ravni (tada je $\theta = \pi/2$) pravac x -ose. Takođe, najveća vrednost $2p_y$ orbitale je za $\varphi = \pi/2$ i $\varphi = 3\pi/2$, a to je pravac y -ose kada je $\theta = \pi/2$. Najveća vrednost $2p_z$ orbitale je za $\cos\theta = 1$. Dakle, za $\theta = 0$ i π , što je pravac z -ose. $2p_x$ talasna funkcija jednaka je nuli za $x = 0$ ili u yz -ravni, $2p_y$ je nula za $y = 0$ ili u xz -ravni dok je $2p_z$ nula za $z = 0$ ili u xy -ravni.



Slika 9.1.5 Polarni dijagram funkcije $\psi_{n,l} = R |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|$, kod $R=1$ i $\varphi=\text{const}$. Konture se dobijaju povlačenjem radijus vektora pod određenim uglovima θ . Dužine radijus vektora srazmerne su apsolutnoj vrednosti funkcije $\Theta(\theta)$. Pravac vertikalne ose je pravac z -ose, a θ je ugao u odnosu na z -osu.

Na Slici 9.1.5 prikazani su polarni dijagrami funkcije ψ_{nl} gde je $\psi_{nl} = R_{nl}(r) \cdot |Y_{l,m}(\theta, \varphi)|$. Polarni dijagrami su predstavljeni u ravnima $\varphi = \text{const.}$, takvim da je $\Phi(\varphi) = 1$, za određeno rastojanje r , pri čemu je tada radijalni deo jednak nekoj konstanti. To, praktično, znači da su na slici prikazani polarni dijagrami funkcije $\Theta_{l,m}(\theta)$. Ovaj polarni dijagram dobija se povlačenjem radijus vektora, pod određenim uglom θ , pri čemu uglu $\theta = 0$ odgovara položaj z -ose, a vrednost ugla θ menja se od 0 do 2π (iako je u sfernom koordinatnom sistemu ugao θ definisan između 0 i π , uobičajeno je da se funkcija $\Theta_{l,m}(\theta)$ prikazuje u celom području 2π). Dužine radijus vektora srazmerne su apsolutnoj vrednosti funkcije $Y(\theta, \varphi)$, odnosno $\Theta(\theta)$. Ovakvi dijag-

rami mogu da se crtaju za različito r , s tim što se najvećom verovatnoćom nalaženja elektrona odlikuju orbitale sa onim r , pri kojem je radijalna talasna funkcija najveća. Sa ove slike očigledna je usmerenost $\Theta_{1,0}(\theta)$ (p_z) duž z -ose, odnosno $\Theta_{1,1}(\theta)$ duž x -ose (p_x) ili duž y -ose (p_y).

Ugaoni delovi (po φ) $2p_x$ i $2p_y$ orbitala odgovaraju pozitivnoj i negativnoj linearnoj kombinaciji funkcija $\Phi_{+1}(\varphi)$ i $\Phi_{-1}(\varphi)$, pri čemu su u indeksu funkcija $\Phi(\varphi)$ naznačene vrednosti magnetnog kvantnog broja ($m = 1$ ili $m = -1$). One ne mogu da se upotrebe za analizu ponašanja atoma vodonika u magnetnom polju. Kod treće $2p$ orbitale, $2p_z$, određene funkcijom $\Theta(\theta)$ i $\Phi(\varphi)$ pri vrednosti magnetnog kvantnog broja $m = 0$, projekcija orbitnog ugaonog momenta na z -osu je nula, dok je funkcija gustine verovatnoće nalaženja elektrona $\sim f(r) \cdot \cos^2\theta$, videti jednačine (9.1.87) i (9.1.90), i prema tome najveća duž z -ose ($\theta = 0$ i $\theta = \pi$).

Postoji izvesna korespondencija između položaja Borovih orbita i $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ orbitala. Pri kretanju elektrona po kružnoj orbiti u xy -ravni, ugaoni moment ima pravac z -ose. Kod $2p_x$ i $2p_y$ orbitale najveća je verovatnoća nalaženja elektrona baš u ravnima koje su normalne na z -osu (u kojoj se nalazi Borova orbita), mada postoje i druge ravni u kojima je ova verovatnoća različita od nule. Slično može da se kaže i za $2p_z$ orbitalu i Borovu orbitu postavljenu u xz -ravni kada je projekcija momenta impulsa na z -osu jednaka nuli. Gustina verovatnoće nalaženja elektrona kod $2p_z$ orbitale najveća je u pravcu z -ose, dakle u ravni Borove orbite. Na Slici 9.1.6 prikazani su polarni dijagrami funkcija $\Theta_{l,m}(\theta)$ za $m = \pm l$.

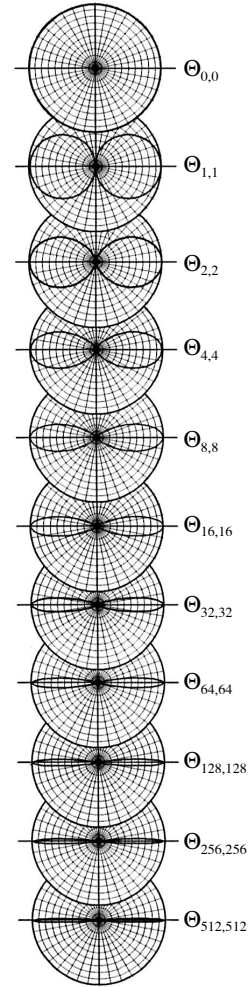
Kod d orbitale, kod koje je vrednost orbitnog kvantnog broja $l = 2$, pomoću jednačine (9.1.71) izračunavaju se odgovarajuće funkcije $\Theta_{2,m}(\theta)$. Zatim se, pomoću jednačina (9.1.82) i (9.1.83), određuju i odgovarajući sferni harmonici:

$$Y_{2,2,\cos 2\varphi}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2\theta \cos 2\varphi \quad (Y_{x^2-y^2}) \quad (9.1.91)$$

$$Y_{2,2,\sin 2\varphi}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin^2\theta \sin 2\varphi \quad (Y_{xy}) \quad (9.1.92)$$

$$Y_{2,1,\cos\varphi}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi \quad (Y_{xz}) \quad (9.1.93)$$

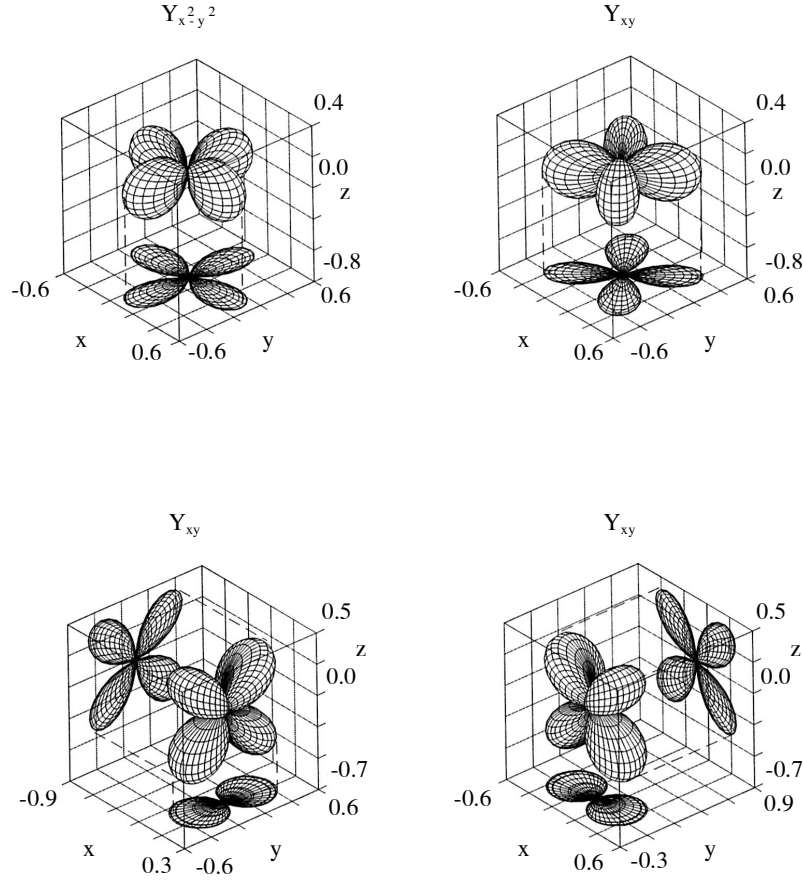
$$Y_{2,1,\sin\varphi}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi \quad (Y_{yz}) \quad (9.1.94)$$



Slika 9.1.6 Polarni dijagrami funkcija $\Theta_{l,m}(\theta)$ za $m = \pm l$.

$$Y_{2,0} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta - 1) \quad (Y_z^2). \quad (9.1.95)$$

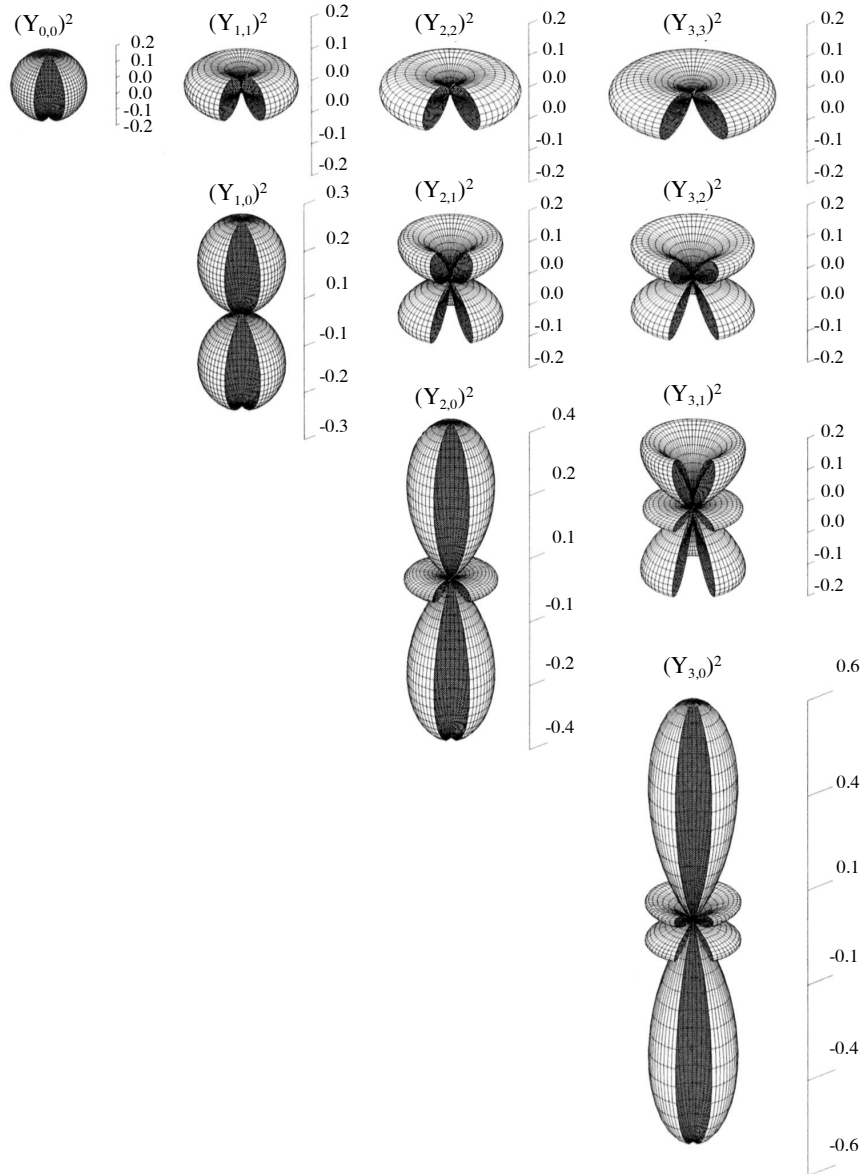
Indeks uz sferni harmonik Y označava da je analitički oblik date funkcije srazmeran odgovarajućoj kombinaciji koordinata. Prostorni izgled d orbitala, zajedno sa njihovim polarnim dijagramima, prikazan je na Slici 9.1.7.



Slika 9.1.7 Prostorni prikaz i polarni dijagram d orbitala.

Na Slici 9.1.8 prikazani su kvadrati modula nekoliko ugaonih funkcija $|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2$:

$$|Y_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 = \Theta_{l,m}^2(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi) \Phi_m^*(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{l,m}^2(\theta).$$



Slika 9.1.8 Prostorni prikaz ugaone funkcije prvih nekoliko orbitala.

Ovoga puta funkcije $\Phi_m(\varphi)$ su originalne funkcije koje odgovaraju određenom kvantnom broju m . Množenjem takve funkcije sa njom konjugovano kompleksnom funkcijom, sferni harmonici pretvaraju se u realne funkcije koje mogu da se nacrtaju, ali se s druge strane gubi zavisnost od φ . Takve orbitale su osno simetrične (u odnosu na z -osu) i predstavljaju, prema Bornovom tumačenju, funkciju gustine verovatnoće.

9.1.8 Orbitni ugaoni moment

Komponente orbitnog ugaonog momenta duž koordinatnih osa

Vrednosti dinamičkih promenljivih, kao što su energija, impulsi, momenti impulsa (ugaoni momenti) i njihove projekcije na koordinatne ose, predstavljaju se u kvantnoj mehanici svojstvenim vrednostima odgovarajućih operatora. Određuju se rešavanjem diferencijalne jednačine tipa Šredingerove jednačine kojom se definiše ovaj svojstveni problem. Tako se svojstvene vrednosti operatora \hat{l}_z (ili \hat{L}_z , gde se velikim slovom L označavaju orbitni ugaoni moment, odnosno njegov operator jednog višeelektronskog atoma) određuju iz jednačine:

$$\hat{l}_z \psi = k \psi. \quad (9.1.96)$$

Operator \hat{l}_z izračunava se, najpre, u sfernim koordinatama korišćenjem jednačine (8.4.28) kojom je definisan i jednačine (9.1.25) kojom su predstavljeni odgovarajući parcijalni diferencijali u sfernim koordinatama:

$$\begin{aligned} \hat{l}_z &= \frac{\hbar}{i} \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right] = \frac{\hbar}{i} \left[r \sin \theta \cos \varphi \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] - \\ &\quad - \frac{\hbar}{i} \left[r \sin \theta \sin \varphi \left(\sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \quad (9.1.97) \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[r \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cos^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] - \\ &\quad - \frac{\hbar}{i} \left[r \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned}$$

Zamenjivanjem izraza za \hat{l}_z , prema (9.1.97), dolazi se do diferencijalne jednačine:

$$\frac{d\psi}{d\varphi} - \frac{i}{\hbar} k \psi = 0. \quad (9.1.98)$$

Rešenje ove diferencijalne jednačine traži se u obliku funkcije $\psi = e^{r\varphi}$. Pošto se diferencijal funkcije ψ (po φ) i sama funkcija zamene u (9.1.98), dobija se:

$$r - \frac{ik}{\hbar} = 0 \Rightarrow r = \frac{ik}{\hbar}$$

dok je sama funkcija ψ :

$$\psi = e^{\frac{ik}{\hbar} \varphi}.$$

Kako funkcija mora da ima iste vrednosti za uglove φ i $\varphi+2\pi$ (videti deo 9.1.4), sledi:

$$\frac{k}{\hbar} = m_l \Rightarrow m_l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots \quad (9.1.99)$$

Iz jednačine (9.1.99) može da se zaključi da su svojstvene vrednosti operatora \hat{l}_z jednake proizvodu broja m_l i veličine \hbar [$\hbar/(2\pi)$]. To, takođe, znači da su moguće vrednosti dinamičke promenljive l_z (ili, drugim rečima, projekcije vektora orbitnog momenta na izabrani pravac, a obično se uzima pravac z -ose) kvantovane i izražavaju se kao proizvod (magnetnog) kvantnog broja m_l i veličine \hbar . Indeks l kod broja m pokazuje da je reč o orbitnom ugaonog momentu.

Veličina orbitnog ugaonog momenta

Da bi se odredile moguće vrednosti orbitnog ugaonog momenta, treba da se reši problem i odrede svojstvene vrednosti operatora kvadrata ugaonog momenta \hat{l}^2 :

$$\hat{l}^2 \psi = \lambda \psi. \quad (9.1.100)$$

Prethodno treba izračunati ovaj operator. Operator kvadrata ugaonog momenta jednak je:

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2. \quad (9.1.101)$$

Zatim se određuju operatori \hat{l}_x^2 i \hat{l}_y^2 [operator \hat{l}_z^2 već je određen, jednačina (9.1.97)]. Korišćenjem jednačine (8.4.28) kojom su definisani ovi operatori i (9.1.25) koja sadrži potrebne izvode u sfernim koordinatama, dobija se:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= \frac{\hbar}{i} \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[r \sin \theta \sin \varphi \left(\cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \right. \\ &\quad \left. - r \cos \theta \left(\sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left[r \sin \theta \sin \varphi \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \sin^2 \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \right. \\ &\quad \left. - r \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \cos^2 \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta \cos \varphi}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]. \\ l_x &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned} \quad (9.1.102)$$

Istim postupkom može da se izračuna \hat{l}_y :

$$\hat{l}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (9.1.103)$$

Kako je \hat{l}_z poznato odranije, sada može da se odredi \hat{l}^2 koristeći (9.1.101):

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 &= \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = (\hat{l}_x)[\hat{l}_x \psi] + (\hat{l}_y)[\hat{l}_y \psi] + (\hat{l}_z)[\hat{l}_z \psi]; \\ \hat{l}^2 \psi &= \frac{\hbar^2}{i^2} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \left(-\sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) + \\ &+ \frac{\hbar^2}{i^2} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot \left(\cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) + \\ &+ \frac{\hbar^2}{i^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right). \end{aligned}$$

Posle sređivanja jednačine dobija se:

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 \psi &= -\hbar^2 \left[\sin^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} - \frac{\sin \varphi \cos \varphi \partial \psi}{\sin^2 \theta \partial \varphi} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cos^2 \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \cos^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] - \\ &- \hbar^2 \left[\cos^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} + \frac{\sin \varphi \cos \varphi \partial \psi}{\sin^2 \theta \partial \varphi} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \sin^2 \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \theta} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \sin \varphi \cos \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2 \sin^2 \varphi \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right]. \\ \hat{l}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (9.1.104) \end{aligned}$$

Ako se ovaj operator primeni na talasnu funkciju ψ predstavljenu u obliku proizvoda tri funkcije $R(r)$, $\Theta(\theta)$ i $\Phi(\varphi)$ [videti jednačine (9.1.30), (9.1.34) i (9.1.69)] i zatim dobijeni izraz predstavi u skladu sa svojstvenim problemom (9.1.100), sledi:

$$\begin{aligned} \hat{l}^2 \psi &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) R(r) \Theta(\theta) e^{im\varphi} \\ &= -\hbar^2 \left(R e^{im\varphi} \frac{d^2 \Theta}{d\theta^2} + R e^{im\varphi} \frac{\cos \theta d\Theta}{\sin \theta d\theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} (-m^2) R \Theta e^{im\varphi} \right) = \lambda R \Theta e^{im\varphi}. \quad (9.1.105) \end{aligned}$$

Obe strane jednačine (9.1.105) podele se sa $-\hbar^2 R e^{im\varphi}$ i preostali deo s desne strane (λ/\hbar^2) prebaci se na levu stranu jednačine, koja će se sada izjednačiti sa nulom:

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{d\Theta}{d\theta} + \left(\frac{\lambda}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta = 0. \quad (9.1.106)$$

Jednačina (9.1.106) ista je kao ugaona Šredingerova jednačina za vodonikov atom (po θ) (9.1.37) za:

$$f = \frac{\lambda}{\hbar^2}. \quad (9.1.107)$$

Kako je prema jednačini (9.1.46):

$$f = l(l+1)$$

gde je l orbitni kvantni broj, iz (9.1.107) sledi da su svojstvene vrednosti operatora \hat{l}^2 , λ ili, drugim rečima, moguće vrednosti kvadrata orbitnog ugaonog momenta:

$$\lambda = l(l+1)\hbar^2 \Rightarrow 0; 2\hbar^2; 6\hbar^2; 12\hbar^2; 20\hbar^2 \Rightarrow \quad (9.1.108)$$

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar.$$

Treba podsetiti na to da je, u okviru vektorskog modela atoma jednačina (9.1.108) uvedena i korišćena. Ovde smo pokazali samo kako ona može i da se izvede.

Primeri

Primer 9.1.1 Izračunati najverovatnije rastojanje od jezgra elektrona vodonikovog atoma i He^+ jona u $1s$ orbitali.

REŠENJE:

Najverovatnije rastojanje definiše se kao rastojanje r za koje funkcija gustine verovatnoće ima najveću vrednost. Određuje se diferenciranjem radijalne distribucione funkcije $D(r)$ (bitno je samo rastojanje bez obzira na pravac u prostoru) po poluprečniku r i izjednačavanjem ovog izraza sa nulom. Prema (9.1.74):

$$D(r) = 4\pi r^2 \psi^2 = 4\pi r^2 \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}}; \frac{dD(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} \left(2r - \frac{2Z}{a_0} r^2 \right) = 0 \Rightarrow r = \frac{a_0}{Z}.$$

Kod vodonikovog atoma, $1s$ elektron najverovatnije će se naći na rastojanju a_0 , a to je rastojanje koje odgovara prvom Borovom poluprečniku (0.529 \AA). Kod helijumovog jona ovo rastojanje je dva puta manje, jer je naelektrisanje helijumovog jona dva puta veće od naelektrisanja vodonikovog atoma.

Primer 9.1.2 Odrediti rastojanja r pri kojima radijalna funkcija gustine verovatnoće R_{3s} vodonikovog atoma ima vrednost nula.

REŠENJE:

Iz Tabele 9.1.1 nalazi se funkcija R_{3s} i određuju se nule ove funkcije:

$$R_{3s} = a_0^{-3} \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} \right)^2 e^{-\frac{2r}{3a_0}} \left[3 - 2\frac{r}{a_0} + \frac{2}{9} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right]^2 = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{2}{9} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 - 2\frac{r}{a_0} + 3 = 0 \Rightarrow r_1 = 7,1a_0 = 0,37nm; \quad r_2 = 1,9a_0 = 0,10nm.$$

Ove tačke nazivaju se čvorne tačke, a to su one tačke u kojima funkcija prolazi kroz nulu (ima nultu vrednost).

Primer 9.1.3 Izračunati srednju vrednost radijusa R_{1s} orbitale vodonikovog atoma.

REŠENJE:

Kako prema Bornovom tumačenju talasne funkcije kvadrat talasne funkcije (ili kvadrat modula kada je ona kompleksna) predstavlja gustinu verovatnoće, srednja vrednost poluprečnika r izračunava se na osnovu definicije srednje vrednosti iz teorije verovatnoće (videti dodatak uz poglavlje 8.4).

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r R^2(r) r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr.$$

Posle trostrukog parcijalnog integraljenja dobija se:

$$\frac{4}{a_0^3} \left\{ -\frac{a_0}{2} r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty + \frac{3a_0}{2} \left[-\frac{a_0}{2} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty + a_0 \left(-\frac{a_0}{2} r e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty + \frac{a_0}{2} \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \right) \right] \right\} =$$

$$= \frac{4}{a_0^3} \left\{ -\frac{a_0}{2} r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty - \frac{3a_0^2}{2} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty - \frac{3a_0^3}{4} r e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty + \frac{3a_0^4}{2} e^{-\frac{2r}{a_0}} \Big|_0^\infty \right\} = \frac{3}{2} a_0.$$

9.2 ATOMI SA VIŠE ELEKTRONA

9.2.1 Šredingerova jednačina atoma sa N elektrona

Šredingerova jednačina za atom sa N elektrona u laboratorijskom koordinatnom sistemu ima oblik:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) - \right.$$

$$\left. - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{(x_k - X)^2 + (y_k - Y)^2 + (z_k - Z)^2}} + \right]$$

$$\left. + \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}} \right] \quad (9.2.1)$$

$$\cdot \Psi(X, Y, Z, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) = E \Psi(X, Y, Z, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N).$$

Prvi sabirak na levoj strani jednačine predstavlja kinetičku energiju jezgra mase M , a drugi član (jednostruka suma po elektronima) označava kinetičku energiju elektrona mase m . Treći sabirak predstavlja elektrostatičko (Kulonovo) privlačenje elektrona i jezgra sa naelektrisanjem Ze , a poslednji sabirak prikazuje međusobnu interakciju elektrona. Treba uočiti da indeksi k i l , u dvostrukoj sumi koja opisuje Kulonovo odbijanje elektrona, moraju da se razlikuju jedan od drugog (elektron ne interaguje sa samim sobom) i da je uveden činilac $1/2$ da bi se dobio pravilan broj parnih interakcija (u dvostrukoj sumi svaka interakcija javlja se dva puta – za elektrone 1 i 2, npr. jednom kao $k = 1$ i $l = 2$, drugi put kao $k = 2$, $l = 1$).

Broj promenljivih u Šredingerovoj jednačini (9.2.1) je 3 ($N + 1$). Kao i kod vodonikovog atoma, prelaskom na sistem centra mase, problem može da se svede na translatorno kretanje atoma u celini i na kretanje N elektrona pri nepokretnom jezgru.

Uvešćemo sada koordinate centra mase: x_0 , y_0 i z_0 :

$$\begin{aligned} (M + Nm)x_0 &= MX + m \sum_{i=1}^N x_i \\ (M + Nm)y_0 &= MY + m \sum_{i=1}^N y_i \\ (M + Nm)z_0 &= MZ + m \sum_{i=1}^N z_i \end{aligned} \quad (9.2.2)$$

i relativne koordinate elektrona u odnosu na jezgro:

$$x_{kr} = x_k - X; \quad y_{kr} = y_k - Y; \quad z_{kr} = z_k - Z \quad (9.2.3)$$

$k = 1, 2, \dots$ sa namerom da koordinate $(X, Y, Z, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ u jednačini (9.2.1) pretvorimo u koordinate $(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr})$. Kako se u jednačinama (9.2.1) – (9.2.3), x , y i z koordinate javljaju uvek odvojeno jedna od druge, postupak može da se pojednostavi razmatranjem samo jednog skupa koordinata (npr. x). Transformisaćemo prvo izraz za kinetičku energiju atoma (sadrži parcijalne izvode) pomoću poznatih jednačina kojima se parcijalni izvodi po koordinatama Q_1, Q_2, \dots, Q_n prevode u parcijalne izvode po drugom skupu koordinata q_1, q_2, \dots, q_n :

$$\frac{\partial}{\partial Q_k} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Q_l \partial Q_k} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_l} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 q_i}{\partial Q_k \partial Q_l} \frac{\partial}{\partial q_i}.$$

U posebnom slučaju:

$$\frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial Q_k} \frac{\partial q_j}{\partial Q_k} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 q_i}{\partial Q_k^2} \frac{\partial}{\partial q_i}.$$

Korišćenjem prethodnih jednačina dobija se:

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} = \left(\frac{M}{M + Nm} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - 2 \frac{M}{M + Nm} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_0 \partial x_{ir}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{ir} \partial x_{jr}} \quad (9.2.4)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \left(\frac{m}{M + Nm} \right) \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + 2 \frac{m}{M + Nm} \frac{\partial^2}{\partial x_0 \partial x_{kr}} + \frac{\partial^2}{\partial x_{kr}^2}. \quad (9.2.5)$$

Koristeći (9.2.4) i (9.2.5) dobija se:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} = \\ & = -\frac{1}{2(M + Nm)} \frac{\partial^2}{\partial x_0^2} - \frac{m + M}{2mM} \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{kr}^2} - \frac{1}{M} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{\partial^2}{\partial x_{kr} \partial x_{lr}}. \end{aligned} \quad (9.2.6)$$

Na isti način dobijaju se odgovarajući izrazi i za y i z koordinate. Zamenjujući stare koordinate novim i u izrazu za potencijalnu energiju, dobija se izraz za Šredingrovu jednačinu (9.2.1) u koordinatama centra mase i u relativnim koordinatama:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2(M + Nm)} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_0^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_0^2} \right) - \hbar^2 \frac{m + M}{2mM} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{kr}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{kr}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{kr}^2} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{\hbar^2}{M} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_{kr} \partial x_{lr}} + \frac{\partial^2}{\partial y_{kr} \partial y_{lr}} + \frac{\partial^2}{\partial z_{kr} \partial z_{lr}} \right) - \right. \\ & \quad \left. - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{x_{kr}^2 + y_{kr}^2 + z_{kr}^2}} + \frac{1}{24\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{\sqrt{(x_{kr} - x_{lr})^2 + (y_{kr} - y_{lr})^2 + (z_{kr} - z_{lr})^2}} \right] \cdot \\ & \quad \cdot \Psi(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}) = E \Psi(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}). \end{aligned} \quad (9.2.7)$$

U prvom sabirku (i samo u njemu) na levoj strani jednačine (9.2.7) javljaju se izvodi koordinata centra mase x_0, y_0, z_0 a $M + Nm$ je masa celog atoma. Ovaj član predsta-

vlja, dakle, translaciju atoma u celini i on, kao i kod vodonikovog atoma, predstavlja-
njem talasne funkcije Ψ u obliku proizvoda dve funkcije Ψ_1 i Ψ_2 :

$$\Psi(x_0, y_0, z_0, x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}) = \Psi_1(x_0, y_0, z_0) \cdot \Psi_2(x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}) \quad (9.2.8)$$

može da se odvoji od ostalog dela Šredingerove jednačine. Ostali članovi u jednačini (9.2.7) zavise samo od koordinata $x_{1r}, y_{1r}, z_{1r}, \dots, x_{Nr}, y_{Nr}, z_{Nr}$ i opisuju kretanje elektrona u sistemu centra mase. Treći sabirak [na levoj strani jednačine (9.2.7)] koji uključuje mešovite izvode po koordinatama para elektrona i naziva se polarizacioni član, ima koeficijent $\hbar^2/2M$. On je za nekoliko redova veličine manji od koeficijenta u drugom sabirku, $\hbar^2(m+M)/2mM \simeq \hbar^2/2m$, pa može da se zanemari. Redukovanu masu označićemo sa $\mu = mM/(m+M)$ i izostaviti ubuduće indeks r u oznakama koordinata, tj. pisaćemo x_k umesto x_{kr} , imajući na umu da je sada reč o relativnim koordinatama elektrona u odnosu na jezgro, dakle, različitim od onih u jednačini (9.2.1). Suma parcijalnih izvoda po Dekartovim koordinatama $\partial^2/\partial x_k^2 + \partial^2/\partial y_k^2 + \partial^2/\partial z_k^2$ označava se sa Δ_k rastojanje k -tog elektrona od jezgra, $\sqrt{(x_k^2 + y_k^2 + z_k^2)}$, sa r_k , rastojanje između k -tog i l -tog elektrona $\sqrt{[(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2]}$ sa r_{kl} . Tada Šredingerova jednačina, koja opisuje stanje atoma sa N elektrona, dobija oblik:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_k} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (9.2.9)$$

odnosno:

$$H \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (9.2.9a)$$

Pri čemu je H , Hamiltonov operator:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_k} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}}.$$

Treba napomenuti to da je u poslednjim dvema jednačinama funkcija Ψ_2 iz jednačine (9.2.8) obeležena sa Ψ .

Jednačina (9.2.9) je parcijalna diferencijalna jednačina sa $3N$ Dekartovih promenljivih. Uobičajeni pokušaj razdvajanja promenljivih predstavljanjem funkcije Ψ u obliku proizvoda više funkcija:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \cdot \Psi_2(\vec{r}_2), \dots \cdot \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (9.2.10)$$

ne vodi do uspeha, zbog sprege koordinata različitih elektrona preko članova $1/r_{kl} = 1/\sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}$. Šredingerova jednačina za sve ato-

me koji imaju više od jednog elektrona predstavljaju tzv. višestruki problem koji ne može da se reši u analitičkom obliku. Dakle, u svim ovim slučajevima, koriste se približne metode rešavanja. U sledećem poglavlju, na primeru atoma helijuma, najjednostavnijeg atoma posle vodonikovog, prikazaćemo neke osnovne ideje koje se koriste pri približnom rešavanju odgovarajuće Šredingerove jednačine. Zatim ćemo skicirati opšti način rešavanja stacionarne Šredingerove jednačine za višeelektronske sisteme, tzv. metoda samousaglašenog polja (Hartree–Fockov metod).

9.2.2 Atom helijuma

Helijumov atom ima dva elektrona, pa Šredingerova jednačina kojom se on opisuje glasi:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (9.2.11)$$

Uvođenjem oznaka:

$$h_1 \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1}; \quad h_2 \equiv -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2}; \quad h_{12} \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (9.2.11a)$$

(9.2.11) dobija oblik:

$$(h_1 + h_2 + h_{12})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (9.2.12)$$

h_1 uključuje koordinate i izводе po koordinatama samo prvog elektrona, h_2 samo drugog elektrona.

U članu $h_{12} = e^2/r_{12} = 1/\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ spregnute su koordinate oba elektrona. Kao što je već rečeno, ovaj član onemogućuje razdvajanje promenljivih dva elektrona, odnosno rastavljanje šestodimenzionalne Šredingerove jednačine (9.2.11) na dve trodimenzionalne (po koordinatama x_1, y_1, z_1 odnosno x_2, y_2, z_2) jednačine.

Jedan od mogućih načina za približno rešavanje Šredingerove jednačine za He atom sastoji se u zanemarivanju člana $h_{12} \sim e^2/r_{12}$, što bi odgovaralo fizičkoj situaciji u kojoj elektroni ne osećaju prisustvo jedan drugog (model „nezavisnih elektrona”). Predstavljajući tada talasnu funkciju He atoma u obliku:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \quad (9.2.13)$$

i uvrštavajući je u Šredingerovu jednačinu (9.2.12) u kojoj je izostavljen član h_{12} dobija se:

$$(h_1 + h_2)\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) = E\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \quad (9.2.14)$$

odnosno uvrštavajući izraze za h_1 i h_2 iz (9.2.11a):

$$\begin{aligned}
& \psi_2(\vec{r}_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \psi_1(\vec{r}_1) \right] + \\
& + \psi_1(\vec{r}_1) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \psi_2(\vec{r}_2) \right] = E \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2).
\end{aligned} \tag{9.2.15}$$

Deljenjem leve i desne strane jednačine (9.2.15) sa $\psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2)$ dobija se:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\psi_1(\vec{r}_1)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \psi_1(\vec{r}_1) \right] + \\
& + \frac{1}{\psi_2(\vec{r}_2)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \psi_2(\vec{r}_2) \right] = E.
\end{aligned} \tag{9.2.16}$$

Leva strana jednačine (9.2.16) predstavlja zbir dva izraza, od kojih prvi izraz zavisi od promenljive $\vec{r}_1 = \{x_1, y_1, z_1\}$, a drugi od $\vec{r}_2 = \{x_2, y_2, z_2\}$. Kako su ove promenljive međusobno nezavisne, a zbir oba člana jednak je stalnoj veličini E , sledi da svaki od ova dva člana mora da bude neka konstanta. Ako te konstante označimo sa E_1 i E_2 , uz uslov $E = E_1 + E_2$, iz jednačine (9.2.16) dobija se:

$$\frac{1}{\psi_1(\vec{r}_1)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \psi_1(\vec{r}_1) \right] = E_1 \tag{9.2.17a}$$

$$\frac{1}{\psi_2(\vec{r}_2)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \psi_2(\vec{r}_2) \right] = E_2. \tag{9.2.17b}$$

Množenjem jednačine (9.2.17a) sa $\psi_1(\vec{r}_1)$, a jednačine (9.2.17b) sa $\psi_2(\vec{r}_2)$, dobija se:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 \psi_1(\vec{r}_1) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} \psi_1(\vec{r}_1) = E_1 \psi_1(\vec{r}_1) \tag{9.2.18a}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 \psi_2(\vec{r}_2) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} \psi_2(\vec{r}_2) = E_2 \psi_2(\vec{r}_2). \tag{9.2.18b}$$

Jednačine (9.2.18a) i (9.2.18b) identične su Šredingerovoj jednačini za vodonikov atom (9.1.16). Kako smo Šredingerovu jednačinu za vodonikov atom već rešili, možemo odmah dobiti i rešenje za helijumov atom u okviru aproksimacije nezavisnih elektrona. Osnovno stanje (stanje najniže energije) He atoma opisano je talasnom funkcijom (9.2.13). Kada se uzme da ψ_1 i ψ_2 odgovaraju 1s orbitalama vodonikovog atoma za $Z = 2$ (He⁺ jona), dobija se za Ψ :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1 + r_2)} \tag{9.2.19}$$

a odgovarajuća energija je:

$$E = E_1 + E_2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = -108,8 \text{ eV}. \quad (9.2.20)$$

Dobijeni rezultat nije u saglasnosti sa eksperimentalnom vrednošću koja iznosi -78,6 eV. Ovakvo neslaganje moglo je i da se očekuje s obzirom na to da zanemari-
vanje međusobnog delovanja elektrona nije bilo motivisano fizičkim razlozima, već
jedino težnjom da se pojednostavi rešavanje Šredingerove jednačine. Pokazaćemo,
međutim, da neki rezultati ovog grubog proračuna ipak mogu da se iskoriste kao po-
lazna osnova pri primeni finijih postupaka. S tim ciljem izložićemo varijacionu me-
todu.

Varijaciona metoda

Primenom tzv. varijacione metode može da se izvrši uopštavanje Šredinge-
rove jednačine, koje ukazuje na put za traženje približnih rešenja. Pomnožimo obe
strane jednačine (9.2.9a) sa $\Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ i dobijeni izraz integralimo po celom
prostoru:

$$\int \dots \int \Psi^* H \Psi dr_1, \dots, dr_N = E \int \dots \int \Psi^* \Psi dr_1, \dots, dr_N. \quad (9.2.21)$$

Iz (9.2.21) sledi:

$$E = \frac{\int \dots \int \Psi^* H \Psi dr_1, \dots, dr_N}{\int \dots \int \Psi^* \Psi dr_1, \dots, dr_N}. \quad (9.2.22)$$

Ako je, što je uobičajeno, talasna funkcija Ψ normirana, imenilac izraza na desnoj
strani jednačine (9.2.22) jednak je jedinici. Izraz (9.2.22) je, dakle, ekvivalentan
Šredingerovoj jednačini. Pretpostavićemo sada da se na desnoj strani jednačine
(9.2.22), umesto tačne talasne funkcije Ψ sistema koji se posmatra, javlja neka prib-
ližna talasna funkcija Φ . U tom slučaju veličina s leve strane jednačine (9.2.22)
predstavlja očekivanu vrednost energije $\langle E \rangle$:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \dots \int \Phi^* H \Phi dr_1, \dots, dr_N}{\int \dots \int \Phi^* \Phi dr_1, \dots, dr_N}. \quad (9.2.23)$$

Razlika između izraza (9.2.22) i (9.2.23) može matematički (na jeziku funkcionalne
analize) da se iskaže na sledeći način: tačno rešenje Šredingerove jednačine, talasna
funkcija Ψ , definisana je, u opštem slučaju, u prostoru beskonačnih dimenzija F
(Hilbertov prostor), a približna talasna funkcija Φ u nekom potprostoru F' konačnih
dimenzija. Na osnovu varijacione teoreme, zadovoljavanje uslova $\delta \langle E \rangle = 0$, pri
čemu δ označava varijaciju, ekvivalentno je rešavanju Šredingerove jednačine u
tom potprostoru F' . Drugim rečima, nalaženjem varijacije izraza za očekivanu

vrednost energije $\langle E \rangle$, uz izjednačavanje ove varijacije s nulom, dobijaju se uslovi koje zadovoljava najbolja približna funkcija Φ iz potprostora F' .

U praksi se obično postupa na jedan od sledeća dva načina:

a) pretpostavi se da funkcija Φ zavisi od izvesnog broja parametara a, b, \dots pa se iz uslova $\partial \langle E \rangle / \partial a = 0, \partial \langle E \rangle / \partial b = 0, \dots$ određuju najbolje vrednosti parametara a, b , itd.,

b) funkcija Φ predstavi se u obliku linearne kombinacije konačnog broja izabranih funkcija (to su tzv. bazisne funkcije) $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$, $\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$, pri čemu se najbolje vrednosti koeficijenata razvoja c_1, c_2, \dots, c_n dobijaju rešavanjem sistema linearnih jednačina koje slede iz uslova $\partial \langle E \rangle / \partial c_1 = 0, \partial \langle E \rangle / \partial c_n = 0$. Ako bi broj bazisnih funkcija bio beskonačan, optimalna funkcija Φ bila bi identična tačnom rešenju Šredingerove jednačine, Ψ . Pošto u praksi mora da se radi s bazisima konačnih (i što je moguće manjih) dimenzija, važno je da se odabere pogodni bazis, tako da linearna kombinacija relativno malog broja takvih funkcija bude dobra aproksimacija tačnoj talasnoj funkciji.

Može da se pokaže da je energija osnovnog stanja bilo kog atoma izračunata pomoću varijacione metode uvek gornja granica (\geq) tačne energije. Ovo daje mogućnost za ocenjivanje relativne tačnosti različitih proračuna. Od dva proračuna (s različitim funkcijama Φ) tačniji je onaj koji daje nižu energiju. Međutim, veličina apsolutne greške ne može da se proceni. Može, takođe, da se pokaže da je očekivana vrednost energije $\langle E \rangle$ bliža tačnoj vrednosti E nego približna talasna funkcija Φ tačnom rešenju Šredingerove jednačine, Ψ .

9.2.3 Primena varijacione metode na He atom

Potražićemo sada približno rešenje Šredingerove jednačine za He atom primenom varijacione metode. Na samom početku izračunaćemo izraz za očekivanu vrednost energije (9.2.23), pri čemu ćemo koristiti egzaktn (nerelativistički) Hamiltonov operator $H = h_1 + h_2 + h_{12}$ [jednačina (9.2.11)], a kao približnu talasnu funkciju Φ uzećemo funkciju Ψ (9.2.19), koja odgovara modelu nezavisnih elektrona. Kako je približna funkcija unapred zadata (ne zavisi ni od kakvih parametara podložnih menjanju) ovde nije reč o uobičajenom slučaju kod varijacionog računa. Namera nam je da pokažemo da pomoću izraza (9.2.23), s prilično proizvoljnom talasnom funkcijom, mogu da se dobiju dosta dobre vrednosti energije (pogledati poslednju rečenicu prethodnog poglavlja).

Postupak izvođenja izraza za $\langle E \rangle$ pokazaćemo u kratkim crtama. Kao i u slučaju vodonikovog atoma, pogodno je da sa Dekartovih pređe na sferne koordinate:

$$\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2\} \rightarrow \{r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2\}.$$

Element zapremine za integraljenje u izrazu (9.2.23) postaje;

$$dV_1 \cdot dV_2 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2.$$

Kao približna talasna funkcija uzima se talasna funkcija (9.2.19) koja je i normirana, a zatim se izračunava integral:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^6 \iiint e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \right] \cdot e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} r_1^2 r_2^2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 \quad (9.2.24)$$

pri čemu su Laplasovi operatori Δ_1 i Δ_2 sada izraženi u sfernim koordinatama [izrazi slični jednačini (9.1.28) za H-atom], a r_{12} treba da se izrazi preko promenljivih $r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2$. Kao rezultat takvog izračunavanja dobija se:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a_0}. \quad (9.2.25)$$

Prvi član na desnoj strani jednačine (9.2.25) potiče od izraza za kinetičku energiju,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2)$$

u Hamiltonovom operatoru. Drugi član odgovara interakciji elektrona i jezgra:

$$-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Ova dva člana predstavljaju Hamiltonov operator atoma helijuma u modelu nezavisnih elektrona i zbir njihovih doprinosa očekivanoj vrednosti energije je stvarno:

$$-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{a_0},$$

kao i u jednačini (9.2.20). Treći član na desnoj strani jednačine (9.2.25) predstavlja doprinos energiji zbog uzajamnog odbijanja elektrona. Uvrštavanjem vrednosti za e, a_0 i $Z (=2)$ u izrazu (9.2.25) dobija se kao očekivana vrednost energije -74,82 eV. Ovaj rezultat znatno je bliži eksperimentalnoj vrednosti od -78,6 eV i jasno pokazuje to da je neophodno da se uračuna međusobno odbijanje elektrona.

Sada ćemo uraditi jedan pravi varijacioni račun s približnom talasnom funkcijom za koju je pretpostavljen oblik:

$$\Phi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\xi}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{\xi}{a_0}(r_1+r_2)}. \quad (9.2.26)$$

Izraz (9.2.26) razlikuje se od rešenja koje odgovara modelu nezavisnih elektrona po tome što je broj $Z (=2)$ (naelektrisanje jezgra atoma helijuma) zamenjen paramet-

rom ξ čija se vrednost određuje u skladu s varijacionim principom. Uočimo da ova popravka talasne funkcije ima i fizičko opravdanje. Prema modelu nezavisnih čestica svaki elektron „oseća” delovanje celokupnog naelektrisanja jezgra, dakle Ze . Međutim, zbog prisustva drugog elektrona, naelektrisanje jezgra delimično je „zaklonjeno” i treba očekivati da svaki elektron „oseća” efektivni potencijal ξ , pri čemu bi ξ trebalo da bude između 1 (dejstvo jezgra maksimalno zaklonjeno) i 2 (interakcija sa jezgrom neometana drugim elektronom).

Potpuno istim postupkom kao i u prethodnom računu, za očekivanu vrednost energije dobija se funkcijom (9.2.26):

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi^2 e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi Ze^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi e^2}{a_0}. \quad (9.2.27)$$

Saglasno s varijacionim principom, najbolja vrednost parametra ξ nalazi se iz uslova:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \xi} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\xi e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = 0 \quad (9.2.28)$$

na osnovu čega sledi:

$$\xi_{\min} = Z - \frac{5}{16} = \frac{27}{16}. \quad (9.2.29)$$

Najbolja vrednost ξ , ξ_{\min} , jeste, kao što smo i očekivali, broj koji ima vrednost između 1 i 2. Odgovarajuća energija dobija se uvrštavanjem izraza za ξ_{\min} (9.2.29) u (9.2.27):

$$\langle E \rangle_{\min} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi_{\min}^2 e^2}{a_0} - 2 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z\xi_{\min} e^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\xi_{\min} e^2}{a_0} = -2,85 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = -77,57 \text{ eV} \quad (9.2.30)$$

čime se približava eksperimentalnoj vrednosti (-78,6 eV) toliko da je relativna greška reda veličine 1%. Ovde treba naglasiti da su obe očekivane vrednosti energije [s približnom funkcijom (9.2.19) i (9.2.26)], dobijene korišćenjem egzaktnog Hamiltonovog operatora, iznad eksperimentalne (tačne) vrednosti, pri čemu bolja (fleksibilnija) približna talasna funkcija (9.2.26) vodi do rešenja koje je u boljoj saglasnosti sa eksperimentom.

Slaganje rezultata za očekivanu vrednost energije koji su dobijeni u ovim jednostavnim računima, sa odgovarajućom eksperimentalnom vrednošću, u stvari, i nije tako dobro kako bi se, na osnovu srazmerno male relativne greške (~1%), moglo zaključiti. Pri tome, treba imati u vidu da se u (spektroskopskim) eksperimentima ne mere neposredno apsolutne energije, već da se mere razlike između energija različitih stanja, a ove su same obično reda veličine 1% od ukupne energije. To znači da je za tačno opisivanje višeelektronskih atomskih sistema potrebno primeniti finije postupke od ovih upravo prikazanih. O njima će biti reči u jednom od

sledećih poglavlja. Sada ćemo se posvetiti razmatranju uticaja spina elektrona na rešenja Šredingerove jednačine. Pokazaćemo, takođe, da je pri rešavanju Šredingerove jednačine za atome s više elektrona, neophodno uzeti u obzir da su elektroni identične čestice.

9.2.4 Uticaj spina na energiju i talasne funkcije atoma (He)

U prethodnom poglavlju uspeali smo da dosta tačno izračunamo energiju osnovnog stanja atoma helijuma. Da bi se, međutim, objasnili neki drugi eksperimentalni rezultati koji ukazuju na:

- postojanje singuletnih i tripletnih elektronskih stanja, pri čemu, u opštem slučaju, jednom singuletnom odgovara tripletno stanje niže energije,
- osnovno stanje He atoma je singuletno, bez odgovarajućeg energijski bliškog tripleta,
- zabranu spektralnih prelaza između singuleta i tripleta,

moraćemo pri rešavanju Šredingerove jednačine uključiti spin. Kao što je u poglavljima 5, 6 i 9.1 rečeno, kvantni broj spina pojedinačnog elektrona je $1/2$, a projekcija spina na bilo koju izabranu osu (po dogovoru to je z -osa) može da ima vrednost $1/2 \hbar$ ili $-1/2 \hbar$. Svojstvena funkcija koja odgovara svojstvenoj vrednosti projekcije na z -osu $s_z = +1/2$ označava se sa α , a svojstvena funkcija koja odgovara svojstvenoj vrednosti projekcije $s_z = -1/2$ sa β . Kao što je ranije pomenuto, zbog spinorbitnog međudejstva (interakcije) nastaje dodatna energija:

$$\Delta E = f(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (9.2.31)$$

pri čemu je $f(\vec{r})$ funkcija položaja elektrona. Egzaktni Hamiltonov operator atoma trebalo bi da uključuje član prikazan jednačinom (9.2.31). Ovo bi značilo uključivanje i N spinskih (u slučaju N elektrona), pored $3N$ prostornih koordinata, zbog čega bi se pokazalo kao nemoguće rastavljanje Šredingerove jednačine na jednu jednačinu koja zavisi samo od prostornih koordinata i drugu koja zavisi od spinskih promenljivih. S druge strane, uključivanje popravke (9.2.31) u Hamiltonov operator, dovelo bi do neznatne promene u energiji sistema, pa se zbog navedenih razloga, član (9.2.31) ne unosi u Hamiltonov operator.

Spin elektrona se ipak uzima u obzir i to kroz oblik talasne funkcije. Pretpostavlja se da ukupna talasna funkcija zavisi kako od prostornih tako i od spinskih koordinata i predstavlja se u obliku proizvoda dve funkcije. Jedna od tih funkcija zavisi samo od spinskih, a druga samo od prostornih koordinata:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{s}) = \psi(\vec{r}) \cdot \Theta(\vec{s}) \quad (9.2.32)$$

(\vec{r} predstavlja skup svih prostornih, a \vec{s} skup svih spinskih koordinata). Cilj je da se na ovaj način rešavanje ukupne Šredingerove jednačine svede na rešavanje njenog prostornog dela (9.2.9).

Razmotrićemo sada kakav konkretni oblik funkcija (9.2.32) dvoelektronskog sistema, kao što je He atom, treba da ima. Sa $\Psi(1, 2)$ označićemo talasnu funkciju koja odgovara stanju kada se jedan elektron nalazi na jednom mestu, koordinata 1, a drugi elektron na nekom drugom mestu, koordinata 2. Stanje nastalo zamenom mesta dva elektrona opisuje se talasnom funkcijom $\Psi(2, 1)$. Pošto u fizičkim me-

renjima elektroni ne mogu da se razlikuju (oni su „identične čestice”)¹⁵, stanja opisana funkcijama $\Psi(1, 2)$ i $\Psi(2, 1)$ odgovaraju istoj fizičkoj situaciji. Dalje, fizički smisao ima kvadrat talasne funkcije (predstavlja gustinu verovatnoće nalaženja sistema u određenom stanju), tako da je:

$$\Psi^2(1, 2) = \Psi^2(2, 1) \quad (9.2.33)$$

na osnovu čega slede dve mogućnosti:

$$\Psi(1, 2) = \pm \Psi(2, 1). \quad (9.2.34)$$

Indeksi 1 i 2 odnose se na sve, kako prostorne tako i spinske koordinate elektrona označenih indeksima 1 i 2. Jednačine (9.2.33) i (9.2.34) su matematičke formulacije principa (zakona prirode): ako neka fizički merljiva veličina zavisi od koordinata identičnih čestica, tada rezultat merenja mora da bude nezavisan od permutacije tih koordinata. Sve čestice u prirodi mogu da se podele na *fermione* koji imaju **antisimetričnu** talasnu funkciju u odnosu na permutaciju koordinata:

$$\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$$

i *bozone*, kojima odgovara simetrična talasna funkcija:

$$\Psi(1, 2) = +\Psi(2, 1).$$

Fermioni imaju polubrojni spin, a bozoni celobrojni. Elektroni, protoni, neutroni kao i sve složene čestice (npr. atomi) koji sadrže neparan broj fermiona su fermioni.

Posledica antisimetrije talasne funkcije kod fermiona je **Paulijev princip isključenja**, po kojem dva elektrona u atomu ne mogu da imaju ista sva četiri kvantna broja.

Talasnu funkciju [videti (9.2.32)] atoma s dva elektrona, predstavimo u obliku:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \Theta(s_1, s_2). \quad (9.2.35)$$

Očekivana vrednost energije s nerelativističkim Hamiltonovim operatorom je tada:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \iiint \Psi^*(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) H \Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) d\vec{r}_1 ds_1 d\vec{r}_2 ds_2 = \\ &= \iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \iint \Theta^*(s_1, s_2) \Theta(s_1, s_2) ds_1 ds_2 = \\ &= \iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (9.2.36)$$

U jednačinama (9.2.36) korišćena je skraćena oznaka za integraljenje po prostornim promenljivim:

¹⁵ Problem identičnih čestica postoji, u principu, i u makrosvetu, ali tu ima mnogo manju ulogu nego na atomskom nivou. Razlog je u tome što se makrotela odlikuju velikim brojem osobina, pa je teško da se nađu dva identična makroobjekta, osim u idealizovanim modelima. Suprotno ovome, mikročestice imaju ograničeni broj osobina (masa, naelektrisanje, spin) i problemi povezani sa nemogućnošću njihovog razlikovanja sasvim su realni.

$$\int d\vec{r}_1 = \iiint r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$$

i:

$$\int d\vec{r}_2 = \iiint r_2^2 \sin \theta_2 dr_2 d\theta_2 d\varphi_2.$$

Jednakost poslednjeg i preposlednjeg izraza u (9.2.36) posledica je normiranosti spinskog dela talasne funkcije:

$$\iint \Theta^*(s_1, s_2) \Theta(s_1, s_2) ds_1 ds_2 = 1. \quad (9.2.37)$$

Dakle, spinski deo talasne funkcije nije uključen neposredno u proračun očekivane vrednosti energije. Spinski deo, međutim, posredno utiče jer određuje simetriju prostornog dela talasne funkcije $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

U dosadašnjim razmatranjima talasna funkcija helijumovog atoma predstavljena je u obliku proizvoda:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \equiv \phi_1(1) \cdot \phi_2(2). \quad (9.2.38)$$

U jednačinu (9.2.38) uvodimo skraćenu oznaku, $\phi_1(\vec{r}_1) \equiv \phi_1(1)$. Indeks 1 u ϕ_1 označava funkciju (npr. $1s$, $2p$ itd.), a broj 1 u zagradi $(1) \equiv \vec{r}_1$ koordinatu elektrona 1. Ako se na desnoj strani jednačine (9.2.38) permutuju elektronske koordinate (odnosno elektroni), dobija se funkcija:

$$\phi_1(2) \cdot \phi_2(1) = \phi_2(1) \cdot \phi_1(2) \quad (9.2.39)$$

koja opisuje potpuno istu fizičku situaciju kao jednačina (9.2.38). Međutim, ni funkcije (9.2.38) i (9.2.39) ne zadovoljavaju, u opštem slučaju, uslov (9.2.33) odnosno uslov (9.2.34), jer pri permutaciji elektrona 1 i 2 ne ostaju nepromenjene do na znak. Kaže se da funkcije (9.2.38) i (9.2.39) nisu pravilno simetrizovane. Pomoću funkcija (9.2.38) i (9.2.39) mogu da se formiraju njihove linearne kombinacije:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) + \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)] \quad (9.2.40a)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) - \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)] \quad (9.2.40b)$$

od kojih prva, očigledno, ne menja znak pri permutaciji elektrona 1 i 2, dok druga pri tome menja znak. Ovakve talasne funkcije su simetrizovane. Faktor $1/\sqrt{2}$ uveden je da bi funkcije ψ_s i ψ_a bile normirane (pretpostavlja se da su funkcije ϕ_1 i ϕ_2 već bile normirane).

Iako su elektroni fermioni, pa njihova talasna funkcija mora da bude antisimetrična u odnosu na permutacije, obe talasne funkcije (9.2.40a) i (9.2.40b), kako simetrična tako i antisimetrična, su od interesa jer one predstavljaju samo jedan deo (prostorni) ukupne talasne funkcije. Simetrija talasne funkcije osigurava se kom-

binovanjem antisimetrične prostorne talasne funkcije sa simetričnom spinskom i obrnuto.

Sada ćemo razmotriti oblik spinske talasne funkcije $\Theta(s_1, s_2)$. Ukupnu spinsku funkciju za sistem od dva elektrona, predstavimo u obliku proizvoda jednoelektronskih spinskih funkcija. Postoje ukupno četiri mogućnosti:

spin (1)	spin (2)	ukupna spinska funkcija	
1/2	1/2	$\alpha(1)\alpha(2)$	
1/2	-1/2	$\alpha(1)\beta(2)$	
-1/2	1/2	$\beta(1)\alpha(2)$	(9.2.41)
-1/2	-1/2	$\beta(1)\beta(2)$	

Druga i treća talasna funkcija predstavljaju isto fizičko stanje, a svaka za sebe nije ni simetrična ni antisimetrična u odnosu na permutacije elektrona. Zato se od njih obrazuje simetrična i antisimetrična kombinacija. Prema tome, četiri spinske funkcije su:

$$\begin{aligned}\Theta_1 &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \Theta_2 &= \beta(1)\beta(2) \\ \Theta_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \Theta_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].\end{aligned}\tag{9.2.42}$$

Funkcije $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$ simetrične su u odnosu na permutaciju elektrona, dok je funkcija Θ_4 antisimetrična. Faktor $1/\sqrt{2}$ uveden je u Θ_3 i Θ_4 da bi bile normirane.

Kombinovanjem spinskih (9.2.42) sa prostornim (9.2.40) funkcijama dobijaju se četiri antisimetrične ukupne talasne funkcije atoma helijuma (koristi se pravilo:

$$s \cdot s = s, \quad a \cdot a = s, \quad s \cdot a = a$$

sa s je označena simetrična, a sa a antisimetrična funkcija):

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) - \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)] \cdot \alpha(1)\alpha(2) \tag{9.2.43a}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) - \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)] \cdot \beta(1)\beta(2). \tag{9.2.43b}$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) - \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \tag{9.2.43c}$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) + \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)] \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \tag{9.2.43d}$$

Kako energija sistema (u okviru aproksimacija koje su usvojene) ne zavisi od spinskog dela talasne funkcije [videti jednačinu (9.2.36)], stanja opisana funkcijama Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 odgovaraće istoj energiji (trostruka degeneracija, tripletno stanje). Stanje opisano sa Ψ_4 , ostaje nedegenerisano (singulet).

Pre nego što počnemo s proračunom energija koje odgovaraju singuletnom i tripletnom stanju He atoma, osvrnućemo se na proračun energije osnovnog stanja He atoma u odeljku 9.2.3. Pri izvođenju izraza za očekivanu vrednost energije, tamo se nije eksplicitno vodilo računa o tome da li je talasna funkcija simetrizovana. Međutim, kako smo određivali samo najniže stanje He atoma, za funkcije ϕ_1 i ϕ_2 uzeta je $1s$ orbitala vodonikovog atoma. Ako je, kao u tom slučaju, $\phi_2 = \phi_1 = \phi$, antisimetrična talasna funkcija postaje jednaka nuli, a simetrična prostorna funkcija (9.2.40a) je $\sim \phi(1)\phi(2)$, tj. upravo onakva kakva je korišćena u računu. U odeljku 9.2.3, dakle, određena je energija singuletnog stanja opisanog funkcijom Ψ_4 (9.2.43d).

Očekivana vrednost energije (9.2.36) sada se izračunava sa funkcijama (9.2.43), odnosno (9.2.40) za opšti slučaj kada je $\phi_1 \neq \phi_2$:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \iint [\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \pm \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)]^* (h_1 + h_2 + h_{12}) [\phi_1(1) \phi_2(2) \pm \phi_2(1) \phi_1(2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (9.2.44)$$

pri čemu se znak „+” odnosi na singuletno, a znak „-” na tripletno stanje. Radi preglednosti, potražićemo posebno očekivane vrednosti za h_1, h_2 i h_{12} . Pri tome, koristimo činjenicu da operator h_1 sadrži samo koordinate i izvode po koordinatama elektrona 1, što omogućuje da se dvostruki integral [u stvari šestostruki, videti primedbu posle jednačine (9.2.36)] rastavi na dva jednostruka (u stvari trostruka) integrala. Dalje, operator h_2 deluje samo na koordinate elektrona 2. Operator h_{12} uključuje koordinate oba elektrona i u tom slučaju razdvajanje dvostrukog integrala nije moguće:

$$\begin{aligned} \langle h_1 \rangle &= \frac{1}{2} \iint [\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \pm \phi_2(1) \cdot \phi_1(2)]^* h_1 [\phi_1(1) \phi_2(2) \pm \phi_2(1) \phi_1(2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \left[\int \phi_1^*(1) h_1 \phi_1(1) d\vec{r}_1 \int \phi_2^*(2) \phi_2(2) d\vec{r}_2 \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \int \phi_2^*(1) h_1 \phi_1(1) d\vec{r}_1 \int \phi_1^*(2) \phi_2(2) d\vec{r}_2 \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \int \phi_1^*(1) h_1 \phi_2(1) d\vec{r}_1 \int \phi_2^*(2) \phi_1(2) d\vec{r}_2 + \int \phi_2^*(1) h_1 \phi_2(1) d\vec{r}_1 \int \phi_1^*(2) \phi_1(2) d\vec{r}_2 \right]. \end{aligned} \quad (9.2.45)$$

Pretpostavljamo da su funkcije ϕ_1 i ϕ_2 normirane:

$$\int \phi_1^*(1) \phi_2(1) d\vec{r}_1 = 0$$

tako da se izraz (9.2.45) svodi na:

$$\langle h_1 \rangle = \frac{1}{2} \left[\int \phi_1^*(1) h_1 \phi_1(1) d\vec{r}_1 + \int \phi_2^*(1) h_1 \phi_2(1) d\vec{r}_1 \right]. \quad (9.2.46)$$

Ne ulazeći u to kolika je vrednost $\langle h_1 \rangle$, utvrđujemo samo da je ona jednaka i za singuletno i za tripletno stanje [članovi s različitim znakom iz izraza (9.2.45) su iščezli]. Na potpuno isti način je:

$$\langle h_2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\int \phi_2^*(2) h_2 \phi_2(2) d\vec{r}_2 + \int \phi_1^*(2) h_2 \phi_1(2) d\vec{r}_2 \right]. \quad (9.2.47)$$

Za h_{12} dobija se:

$$\begin{aligned} \langle h_{12} \rangle = & \frac{1}{2} \left[\int \int \phi_1^*(1) \phi_2^*(2) h_{12} \phi_1(1) \phi_2(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \right. \\ & \left. \int \int \phi_2^*(1) \phi_1^*(2) h_{12} \phi_1(1) \phi_2(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \int \int \phi_1^*(1) \phi_2^*(2) h_{12} \phi_2(1) \phi_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \right. \\ & \left. + \int \int \phi_2^*(1) \phi_1^*(2) h_{12} \phi_2(1) \phi_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]. \end{aligned} \quad (9.2.48)$$

U izrazu (9.2.48) javljaju se dve vrste integrala:

$$\begin{aligned} J &= \int \int \phi_1^*(1) \phi_2^*(2) h_{12} \phi_1(1) \phi_2(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{|\phi_1(1)|^2 e |\phi_2(2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (9.2.49)$$

Jednačina (9.2.49) predstavlja tzv. Kulonov integral. Kako je kvadrat talasne funkcije gustina verovatnoće nalaženja elektrona u određenoj tački prostora, izraz $|\phi_1(1)|^2 e$ predstavlja gustinu naelektrisanja elektrona 1, a $|\phi_2(2)|^2 e$ gustinu naelektrisanja elektrona 2. Prema tome, relacija (9.2.49), opisuje Kulonovu interakciju „ob-laka” naelektrisanja koji predstavljaju elektrone 1 i 2. Uočava se to da je brojna vrednost drugog Kulonovog integrala koji se javlja u izrazu (9.2.48):

$$\begin{aligned} J &= \int \int \phi_2^*(1) \phi_1^*(2) h_{12} \phi_2(1) \phi_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{|\phi_2(1)|^2 e |\phi_1(2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (9.2.50)$$

jednaka vrednosti integrala (9.2.49). Izraz:

$$K = \int \int \phi_2^*(1) \phi_1^*(2) h_{12} \phi_1(1) \phi_2(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (9.2.51)$$

naziva se integral izmene. On nema klasičnu analogiju (levo od operatora h_{12} , pod integralom, elektron 1 nalazi se u stanju ϕ_2 , a desno od operatora nalazi se u stanju ϕ_1) i posledica je simetrizovanja talasne funkcije.

Sabirajući izraze za $\langle h_1 \rangle$ (9.2.46), $\langle h_2 \rangle$ (9.2.47) i $\langle h_{12} \rangle$ (9.2.48), dobija se za očekivanu vrednost energije He atoma:

$$\langle E \rangle = \langle h_1 \rangle + \langle h_2 \rangle + J \pm K \quad (9.2.52)$$

pri čemu se znak „+” u poslednjem članu odnosi na simetričnu linearnu kombinaciju prostornih funkcija, odnosno na singuletno stanje, a znak „-” na antisimetričnu prostornu kombinaciju, odnosno na tripletno stanje. Vrednost K uvek je pozitivna, tako da na osnovu jednačine (9.2.52) sledi da tripletno stanje leži za $2K$ ispod singuletnog stanja obrazovanog od istih jednoelektronskih prostornih funkcija ϕ_1 i ϕ_2 . Izraz (9.2.52) pokazuje kako spin elektrona posredno utiče na energiju stanja atoma i onda kada Hamiltonov operator ne sadrži spinske koordinate.

Na kraju ovog poglavlja pokazaćemo da talasne funkcije [(9.2.43a) – (9.2.43d)] mogu da se predstavljaju u obliku jedne determinante ili linearne kombinacije nekoliko determinanti:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}; \quad (9.2.53a)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}; \quad (9.2.53b)$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}; \quad (9.2.53c)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}. \quad (9.2.53d)$$

Svaka od determinanti u izrazima (9.2.53) predstavlja određenu elektronsku konfiguraciju, tj. raspored elektrona po raspoloživim prostorno – spinskim stanjima. Analiza izraza (9.2.43a) i (9.2.53a) za, npr. Ψ_1 , pokazuje da ova talasna funkcija predstavlja stanje atoma helijuma u kojem se jedan elektron nalazi u prostornoj orbitali ϕ_1 sa spinom $1/2$, a drugi u prostornoj ϕ_2 sa spinom, takođe, $1/2$. Uvedimo sada pojam spin orbitale. Spinorbitala je proizvod jednoelektronske prostorne talasne funkcije (orbitala) i jednoelektronske spinske funkcije, α ili β . Ako se, na primer, elektron 1 nalazi u prostornoj orbitali ϕ_1 sa spinom $1/2$, njegovo stanje predstavljeno je spinorbitalom koja se označava sa S_1 :

$$S_1(1) = \phi_1(1)\alpha(1). \quad (9.2.54)$$

Po Paulijevom principu, u jednoj spinorbitali može da se nalazi samo **jedan** elektron.

Analiza talasne funkcije Ψ_1 pokazuje to da kada bi elektroni 1 i 2 mogli da se razlikuju jedan od drugog, tada bismo mogli konstatovati i da se elektron 1, na primer, nalazi u spinorbitali $S_1 = \phi_1 \alpha$, a elektron 2 u spinorbitali $S_2 = \phi_2 \alpha$. Ukupna talasna funkcija koja bi odgovarala toj situaciji bila bi:

$$\Psi = S_1(1) \cdot S_2(2) = \phi_1(1)\alpha(1) \cdot \phi_2(2)\alpha(2) \quad (9.2.55)$$

što predstavlja proizvod dijagonalnih elemenata (tzv. Hartijev proizvod) determinante (9.2.53a). Postojalo bi, međutim, i stanje u kojem se elektron 1 nalazi u spin-orbitali 2, a elektron 2 u spin-orbitali 1:

$$\Psi' = S_2(1) \cdot S_1(2) = \phi_2(1)\alpha(1) \cdot \phi_1(2)\alpha(2). \quad (9.2.56)$$

Ovo stanje predstavlja proizvod „nedijagonalnih” (od levog donjeg ka desnom gornjem uglu) elemenata determinante (9.2.53a). Kako su, međutim, elektroni 1 i 2 identične čestice, talasne funkcije Ψ i Ψ' opisuju isto fizičko stanje, a talasna funkcija koja zadovoljava zahtev da menja znak pri permutaciji elektrona 1 i 2 je upravo njihova antisimetrična linearna kombinacija (9.2.43a), koja se dobija razvijanjem determinante (9.2.53a).

9.2.5 Atomi sa više elektrona

Šredingerova jednačina za atom sa N elektrona ima oblik (9.2.9):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{k=1}^N \Delta_k - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_k} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \right) \Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (9.2.57)$$

pri čemu su sa 1,2,... N u talasnoj funkciji označeni skupovi **prostornih i spinskih** koordinata elektrona 1,2,... N . Hamiltonov operator koji se javlja u jednačini (9.2.57) može da se predstavi u obliku:

$$H = \sum_{k=1}^N h_k + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (9.2.58)$$

pri čemu je:

$$h_k = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_k - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_k} \quad (9.2.59)$$

h_k opisuje kretanje k -tog elektrona u polju jezgra, nezavisno od prisustva ostalih elektrona. Ovaj operator sadrži samo koordinate tog k -tog elektrona i naziva se **jednoelektronski operator**. Prvi član na desnoj strani jednačine (9.2.58), koji predstavlja sumu ovakvih članova, naziva se jednoelektronski deo Hamiltonovog operatora. Drugi član na desnoj strani jednačine (9.2.58) uključuje parne interakcije elektrona jednog sa drugim i naziva se dvoelektronski deo Hamiltonovog operatora. Kao što je već više puta rečeno, Šredingerova jednačina (9.2.57) može da se reši analitički samo za atome slične vodoniku, pa u svim drugim slučajevima moramo potražiti pogodan način za njeno približno rešavanje. U ovom delu izložićemo osnovne ideje najčešće primenjivanog postupka za približno rešavanje jednačine (9.2.57), metode samousaglašenog polja, odnosno Hartri-Fokove metode.

Hartri-Fokova metoda zasniva se na varijacionom principu. Rešavanje Šredingerove jednačine (9.2.57) zamenjuje se nalaženjem uslova pri kojima varijacija izraza:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \dots \int \Phi^* (1, 2, \dots, N) H \Phi (1, 2, \dots, N) d\tau_1, \dots, d\tau_N}{\int \dots \int \Phi^* (1, 2, \dots, N) \Phi (1, 2, \dots, N) d\tau_1, \dots, d\tau_N} \quad (9.2.60)$$

postaje jednaka nuli. Pri tome je H Hamiltonova funkcija (9.2.58), Φ je približna talasna funkcija, a $d\tau_i$ je četvorodimenzioni zapreminski element:

$$d\tau_i = dx_i dy_i dz_i ds_i.$$

Na osnovu iskustva s atomom helijuma može da se zaključi da sa talasnom funkcijom tipa:

$$\Phi = S_1(1) S_2(2) \dots S_N(N) \quad (9.2.61)$$

pri čemu S_1, S_2, S_N predstavljaju jednoelektronske talasne funkcije, mogu da se dobiju dosta dobre svojstvene vrednosti Šredingerove jednačine atoma. Funkcija (9.2.61) odgovara, po svom obliku, talasnoj funkciji atoma sa N elektrona koji se međusobno razlikuju i kreću se nezavisno jedan od drugog. Kako su elektroni, međutim, identične čestice, potrebno je funkciju (9.2.61) „antisimetrizovati”. Time se postiže da ovako formirana funkcija pri permutaciji bilo koja dva elektrona samo promeni znak. Zbog toga se uopštava postupak predstavljanja talasne funkcije u obliku determinanti. Funkciju (9.2.61) zamenjujemo tzv. Slejterovom determinantom:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} S_1(1) & S_2(1) & \dots & S_N(1) \\ S_1(2) & S_2(2) & \dots & S_N(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ S_1(N) & S_2(N) & \dots & S_N(N) \end{vmatrix}. \quad (9.2.62)$$

Kada se determinanta (9.2.62) razvije dobija se $N!$ sabiraka, od kojih se svaki sastoji od proizvoda N spinorbitala. Svaki od ovih proizvoda predstavlja određenu raspodelu N numerisanih elektrona po N raspoloživih spinorbitala. Jedan od tih sabiraka je i proizvod dijagonalnih elemenata determinante (9.2.62). Ovaj proizvod naziva se Hartrijev i predstavlja funkciju (9.2.61). Faktor $1/N!$ uveden je da bi funkcija Φ bila normirana (pretpostavljeno je da su spinorbitale već normirane).

Uočimo i kako se pišu Slejterove determinante. U prvu vrstu upisujemo sve raspoložive spinorbitale S_1, S_2, \dots, S_N pored svake od njih stavljajući u zagradu oznaku (1). To znači da elektron 1 može da se nađe u bilo kojoj od spinorbitala. U drugu vrstu ponovo ispisujemo sve spinorbitale, ali sada sa oznakom (2), itd. Iz determinantnog oblika funkcije Φ (9.2.62), odmah se vidi da ona ispunjava Paulijev princip: ako bi dve spinorbitale bile iste, npr. $S_1 = S_2$, tada bi odgovarajuće kolone u determinanti (9.2.62) bile iste i cela determinanta bila bi jednaka nuli.

Korišćenjem funkcije oblika (9.2.62) uzima se u obzir da elektroni ne mogu međusobno da se razlikuju, ali je ostao problem uzajamne nezavisnosti (nekorelisanosti) njihovih kretanja.¹⁶ Varijacioni princip pokazaće, međutim, put nalaženja najboljih, od svih mogućih, jednoelektronskih talasnih funkcija S_1, S_2, \dots, S_N .

Oblik Hartri-Fokovih jednačina znatno je jednostavniji za atome sa „zatvorenim ljuskama”, tj. za atome sa parnim brojem elektrona smeštenih u $N/2$ prostornih orbitala, jednom sa spinom $1/2$ drugi put sa spinom $-1/2$. Za takve atomske sisteme Slejterova determinanta (9.2.62) dobija oblik:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) & \dots & \phi_{N/2}(1)\alpha(1) & \phi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}(2)\alpha(2) & \phi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N)\alpha(N) & \phi_1(N)\beta(N) & \phi_2(N)\alpha(N) & \phi_2(N)\beta(N) & \dots & \phi_{N/2}(N)\alpha(N) & \phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (9.2.63)$$

Izračunavanjem očekivane vrednosti energije (9.2.60), posle izvesnih transformacija, dobija se tada:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{N/2} \langle h_i \rangle + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (9.2.64)$$

Pri tome je:

$$\langle h_i \rangle = \int \phi_i(k) h_k \phi_i(k) d\vec{r}_k \quad (9.2.65)$$

gde je h jednoelektronski operator (9.2.59). J_{ij} i K_{ij} su Kulonov integral i integral izmene, slični integralima (9.2.50) i (9.2.51):

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(k) \phi_j^*(l) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} \phi_i(k) \phi_j(l) dr_k dr_l \quad (9.2.66)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(k) \phi_j^*(l) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} \phi_i(l) \phi_k(l) dr_k dr_l. \quad (9.2.67)$$

Variranjem oblika prostornih orbitala $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}$ nalazi se da se minimum izraza (9.2.64) dobija kada prostorne orbite zadovoljavaju tzv. Hartri-Fokove jednačine:

$$F\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (9.2.68)$$

$i = 1, 2, \dots, N/2$, a F je Fokov operator:

¹⁶ Talasna funkcija tipa (9.2.62) odgovarala bi tačnom rešenju Šredingerove jednačine (9.2.57) u kojoj bi se izostavio dvoelektronski deo Hamiltonovog operatora.

$$F = h_k + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_j - K_j) \quad (9.2.69)$$

pri čemu su J_j i K_j definisani jednačinama:

$$J_j(k)\phi_i(k) = \iint \phi_j^*(l) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} \frac{e^2}{r_{kl}} \phi_j(l) dr_l \times \phi_i(k) \quad (9.2.70)$$

$$K_j(k)\phi_i(k) = \iint \phi_i^*(l) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} \frac{e^2}{r_{kl}} \phi_i(l) dr_l \times \phi_j(k) \quad (9.2.71)$$

i nazivaju se Kulonov operator i operator izmene, redom.

Hartri-Fokove jednačine predstavljaju sistem jednačina za koje bi na osnovu oblika (9.2.68) moglo da se zaključi da predstavljaju svojstvene jednačine Fokovog operatora. (Rezultat dejstva operatora F na funkciju ϕ_i je ista ta funkcija ϕ_i pomnožena brojem ϵ_i . Međutim, na osnovu jednačina (9.2.69), (9.2.70) i (9.2.71) sledi da i sam Fokov operator zavisi od funkcija $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}$ koji se dobijaju rešavanjem Hartri-Fokovih jednačina. Stoga se Hartri-Fokove jednačine (9.2.68), moraju rešavati iterativno. To znači da se prvo izabere neki početni skup funkcija $\phi_1^0, \phi_2^0, \dots, \phi_{N/2}^0$, pa se pomoću njih, a na osnovu jednačina (9.2.69) – (9.2.71) konstruiše odgovarajući Fokov operator F^0 . Zatim se taj operator uvrsti u jednačine (9.2.68) i njihovim rešavanjem odredi se novi skup funkcija $\phi_1^1, \phi_2^1, \phi_{N/2}^1$. Pomoću ovih funkcija konstruiše se novi Fokov operator F^1 i uvrsti u Hartri-Fokove jednačine (9.2.68), pa se rešavanjem dobija poboljšani skup funkcija $\phi_1^2, \phi_2^2, \phi_{N/2}^2$. Postupak se ponavlja do samousaglašavanja, tj. dok se funkcije $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}$ (ili vrednosti parametra ϵ_i) u dve uzastopne iteracije više bitno ne razlikuju.

Po svojoj matematičkoj strukturi Hartri-Fokove jednačine su integrodiferencijalne jednačine, veoma teške za rešavanje. Rešavaju se numerički ili se funkcije $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N/2}$ predstavljaju u obliku linearnih kombinacija pojedinih elementarnih funkcija što vodi do sistema algebarskih jednačina (Rothanova metoda).

Ukupna energija atoma sa zatvorenim ljuskama u Hartri-Fokovoj metodi data je sledećom jednačinom:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{N/2} (\langle h_i \rangle + \epsilon_i). \quad (9.2.72)$$

Fokov operator sastoji se iz dva dela: jednoelektronskog operatora h_k koji opisuje kretanje k -tog elektrona u polju jezgra i člana $\sum_{i=1}^{N/2} (2J_j - K_j)$ koji predstavlja in-

terakciju tog elektrona s usrednjenim poljem ostalih elektrona. U osnovi Hartri-Fokove metode leži, dakle, zamena tačnih parnih interakcija između elektrona interakcijama pojedinačnog elektrona s usrednjenim poljem ostalih elektrona. Posledica ove aproksimacije jeste da je tačnost Hartri-Fokove metode ograničena (greška izračunate energije je oko 1%). Zbog toga se Hartri-Fokov račun obično

upotpunjava primenom metoda koje uzimaju u obzir popravku kretanja elektrona. Takva je npr. metoda interakcije konfiguracija.

9.2.6 Periodni sistem elemenata

Kao što je poznato, Mendeljejev [Dimitrij Ivanović Mendeleev (1834–1907)] je 1869. godine postavio periodni sistem elemenata, posle sveobuhvatne i detaljne analize fizičkih i hemijskih svojstava tada poznatih elemenata. Upoređujući osobine elemenata, uočio je periodičnu zavisnost fizičkih i hemijskih svojstava elemenata od atomske mase. Tako je, konačno, elemente poredao po rastućim atomskim masama u obliku horizontalnih nizova – perioda, koje je prekidao, a zatim započinjao redanje elemenata u novoj periodi ali tako da se, u vertikalnim nizovima – grupama, nadu jedan ispod drugog elementi koji pokazuju slična hemijska svojstva. Kao što je pomenuto, uočena je periodičnost pojavljivanja elemenata sa sličnim hemijskim osobinama. Danas se ova periodičnost objašnjava periodičnošću javljanja sličnih elektronskih konfiguracija u odgovarajućim atomima.

Primenom principa izgradnje periodnog sistema utvrdićemo sada broj elektrona koje u orbitalama vodonikovog tipa sadrži atom određenog elementa u svom osnovnom stanju. Tako se dobija elektronska konfiguracija atoma svakog elementa u stanju najniže energije. Princip izgradnje periodnog sistema zasnovan je na sledećim pretpostavkama:

- a–elektronska stanja su kvantovana,
 - b–elektronska stanja popunjavaju se u skladu s Paulijevim principom,
 - c–osnovno stanje svakog atoma jeste stanje s najnižom energijom.
- Uz ove zahteve, potreban je i poredak orbitala po energijama i on je sledeći:

Tabela 9.2.1 Redosled orbitala po energijama

1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	5f
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

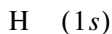
Brojevi 1, 2, 3 itd. ispred oznake orbitale označavaju vrednost glavnog kvantnog broja. U prikazanom nizu najnižu vrednost energije (odnosno najveću po apsolutnoj vrednosti) ima 1s orbitala. Niža vrednost glavnog kvantnog broja ne znači obavezno i nižu vrednost određene orbitale u odnosu na neku drugu orbitalu s većim glavnim kvantnim brojem. Tako orbitala 4s ima nižu vrednost energije od 3d. Dakle, orbitale se popunjavaju redosledom naznačenim u Tabeli 9.2.1, pa se tako dobija elektronska konfiguracija atoma u njegovom osnovnom stanju ili u stanju najniže energije. U Tabeli 9.2.2 naznačen je najveći broj elektrona u datoj orbitali. Ovaj broj elektrona određen je Paulijevim principom isključenja.

Tabela 9.2.2 Najveći broj elektrona po orbitalama

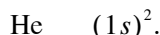
s	p	d	f
2	6	10	14

Dakle, nivo s može da primi najviše dva elektrona, nivo p 6 elektrona (jer postoje tri p orbitale i to p_x , p_y i p_z), nivo d 10 elektrona, itd.

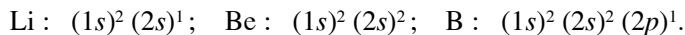
Počecemo sa vodonikom, koji ima jedan elektron. Kada se atom vodonika nalazi u osnovnom stanju, ovaj elektron je u 1s orbitali, pa se elektronska konfiguracija atoma vodonika u osnovnom stanju označava na sledeći način:



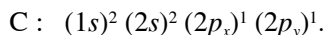
gde je broj elektrona u orbitali označen kao gornji indeks. Atom helijuma u osnovnom stanju ima 2 s elektrona, pa je njegova elektronska konfiguracija:



Dalje, u periodnom sistemu dolaze litijum koji ima 3 elektrona, berilijum sa 4 i bor sa 5 elektrona. U osnovnom stanju njihove elektronske konfiguracije su sledeće:



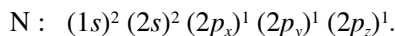
Sledeći u periodnom sistemu je ugljenik s elektronskom konfiguracijom:



Kako se na osnovu elektronske konfiguracije može da vidi, favorizovano je stanje sa po jednim (nesparenim) elektronom, u npr. $2p_x$ i $2p_y$ orbitali, u odnosu na mogućnost da se oba elektrona nađu u istoj orbitali. Važno je pri tome razumeti da su sve tri p orbitale, p_x , p_y i p_z (koje odgovaraju istom glavnom kvantnom broju) potpuno ravnopravne (ekvivalentne). Tako je za osnovno stanje ugljenikovog atoma verovatnoća nalaženja dva nesparena elektrona u p_x i p_y potpuno jednaka verovatnoći da oni budu u paru p_x i p_z ili u p_z i p_y . Ispisivanje elektronske konfiguracije ugljenika sa po jednim elektronom u p_x i p_y orbitali treba shvatiti kao konvenciju (stvar dogovora). Tako se dolazi do pretpostavke u okviru principa izgradnje periodnog sistema:

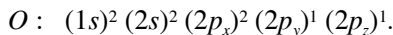
– elektroni najpre popunjavaju sve raspoložive orbitale određenog nivoa, pa se tek posle toga ove orbitale dopunjavaju do broja 2 (a najviše toliko elektrona mogu da prime). Ovakav način popunjavanja povoljniji je iz elektrostatičkih razloga;

– elektroni se slabije odbijaju kada pripadaju različitim p orbitalama nego kada su u istoj. Elektronska konfiguracija sledećeg elementa u periodnom sistemu, azota, je:

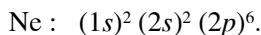


U vezi s prethodnim izlaganjem je tzv. Hundovo pravilo koje kaže:

– atom u osnovnom stanju ima takvu elektronsku konfiguraciju koja može da sadrži najveći broj nesparenih elektrona. Spinovi ovakvih nesparenih elektrona međusobno su paralelni, što je energetski povoljnije. Dakle, p elektroni kod npr. ugljenika i azota imaju paralelne spinove. Dva elektrona u istoj orbitali, bilo p_x ili p_y , itd. moraju po Paulijevom principu, da imaju antiparalelne spinove, npr. kod atoma kiseonika:

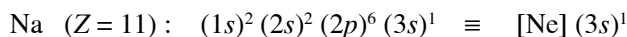


Ako se istovremeno posmatra struktura periodnog sistema i popunjenost nivoa i podnivoa elektronima, vidi se da je K ($n = 1$) nivo potpuno popunjen elektronima zaključno s helijumovim atomom, kojim se završava i **prva** perioda. Popunjavanjem L nivoa ($n = 2$) počinje **druga** perioda koja se završava internim elementom neonom, kod kojeg je i L nivo potpuno popunjen elektronima, što odgovara sledećoj elektronskoj konfiguraciji:

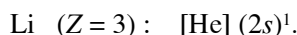


Neon ima 10 elektrona (kada je atom neona neutralan), što znači da je njegov redni broj $Z = 10$.

Za sve sledeće elemente kod kojih je $Z > 10$, elektronske konfiguracije dobijaju se kada se na konfiguraciju neona elektroni dodaju redom u $3s$, $3p$, $4s$... orbitale. Tako, natrijum (Na) sa 11 elektrona ima konfiguraciju:

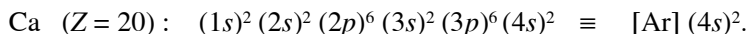


slično atomu litijuma, čija konfiguracija može da se napiše na sledeći način:

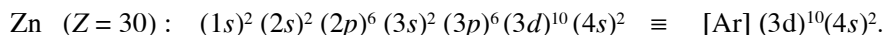


Sličnost u osobinama alkalnih atoma potiče od toga što svi alkalni atomi imaju po jedan nespareni s elektron, dok je ostatak elektronske konfiguracije isti kao konfiguracija odgovarajućeg inertnog gasa. Slično može da se kaže i za zemnoalkalne atome, čije su osobine određene konfiguracijom 2 spoljašnja elektrona – $(s)^2$. Inertni (plemeniti) gas argon sa 18 elektrona, poslednji je element u **trećoj** periodi i njegovi $3s$ i $3p$ podnivoi potpuno su popunjeni elektronima.

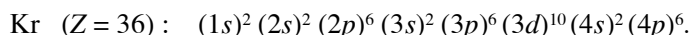
Četvrta perioda počinje kalijumom, čiji je devetnaesti elektron u $4s$, dok ostatak konfiguracije odgovara elektronskoj konfiguraciji argona. Očigledno je da energijski povoljnije (dublje) leži podnivo $4s$ nego $3d$ čije popunjavanje počinje sa skandijumom (Sc), a završava se sa cinkom (Zn) i to tek pošto se potpuno popuni nivo $4s$ – konfiguracija elementa kalcijuma:



Zaključno sa cinkom završava se popunjavanje $3d$ podnivoa:

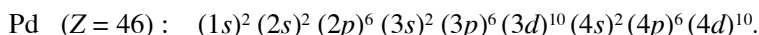


Kod galijuma (Ga) počinje popunjavanje $4p$ podnivoa, koji je potpuno popunjen elektronima zaključno sa elementom kriptonom (Kr):

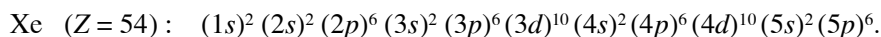


Tako se u četvrtoj periodi nalazi 18 elemenata.

Peta perioda počinje rubidijumom (Rb) čiji se 37. elektron nalazi u $5s$ nivou. Zatim sledi stroncijum (Sr) koji ima 2 elektrona u $5s$ nivou. $4d$ nivo počinje (kao i u slučaju $3d$ nivoa) da se popunjava posle $5s$ nivoa. Elementi koji sadrže različit broj elektrona (1–10) u d nivou nazivaju se „prelazni”. Složenost ponašanja ovih elemenata posledica je njihove elektronske konfiguracije. Počevši od itrijuma (Y) preko Zr (cirkonijuma), niobijuma (Nb), molibdena (Mo), itd. do paladijuma (Pd) popunjava se $4d$ podnivo. Ovi „prelazni” elementi imaju različit broj d elektrona (od 1 do 10), dok u $5s$ nivou imaju 1 ili 2 elektrona. Izuzetak je paladijum koji ima potpuno popunjen $4d$ nivo i u $5s$ nivou nema elektrona:



Posle paladijuma dolazi srebro sa 47 elektrona, a njegov 47. elektron je u $5s$ nivou. Sledi kadmijum (Cd) sa 2 elektrona u $5s$ nivou, posle čega se popunjava $5p$ nivo, počevši od indijuma (In) koji sadrži 1 elektron u $5p$ nivou, do ksenona (Xe) koji ima potpuno popunjen $5p$ nivo:



Ksenonom se završava peta perioda sa 18 elemenata.

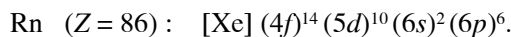
Šesta perioda počinje cezijumom. Posle cezijuma (Cs) i barijuma (Ba) koji sadrže po 1 odnosno 2 elektrona u $6s$ nivou i lantana (La) koji ima i jedan elektron u $5d$ nivou:



počinje popunjavanje nepopunjenog $4f$ nivoa. Tako nastaje grupa f elemenata, koji se nazivaju lantanoidi. Sam lantan nije lantanoid jer ne sadrži elektrone u f nivou. f nivo može da primi 14 elektrona, a broj elektrona u f nivou kod različitih lantanoida kreće se od 2 do 14. U hemijskom pogledu lantanoidi su međusobno veoma slični i veoma teško mogu da se razdvoje nekim hemijskim postupcima. Ovakva sličnost potiče od istovetne elektronske konfiguracije spoljnih podnivoa, $5s$, $5p$ i $6s$. Najlakši lantanoid je element cer (Ce) sa elektronskom konfiguracijom:



Pošto se popuni $4f$ nivo, počinje popunjavanje $5d$ nivoa (koji može da primi ukupno 10 elektrona), a zatim $6p$ nivoa. Zaključno s radonom završava se šesta perioda koja sadrži 32 elementa. Radon ima sledeću elektronsku konfiguraciju:



Sedma perioda počinje radioaktivnim elementom francijumom, koji ima jedan elektron u $7s$ nivou i, prema tome, strukturu alkalnih atoma. Zatim sledi radijum sa 2 elektrona u $7s$ nivou, pa aktinijum sa 89 elektrona, koji dobija jedan elektron u $6d$ nivou i ima konfiguraciju sličnu lantanu. Posle torijuma, sa 2 elektrona u $6d$ nivou, dolazi grupa f elemenata ili aktinoida kod kojih počinje popunjavanje $5f$ nivoa. Slično lantanoidima i aktinoidi su međusobno srodni i teško mogu da se odvoje jedan od drugog.

Istaknimo još jednom da su hemijska i fizičko-hemijska svojstva elemenata određena njihovom elektronskom konfiguracijom. Tako se, elementi prve grupe periodnog sistema odlikuju jednim elektronom u spoljašnjem s podnivou. Metalna svojstva ovih elemenata potiču od relativno lakog otpuštanja ovog elektrona koji je slabo vezan za jezgro. Tako, alkalni atomi imaju međusobno bliske i, u odnosu na druge elemente, niže vrednosti energija jonizacije, videti Sliku 4.3.5. S druge strane, elementi osme grupe imaju potpuno popunjene nivoe i zato teško stupaju u hemijske reakcije, inertni su. Oni imaju i najveće energije jonizacije. U levom delu periodnog sistema preovlađuju elementi s metalnim svojstvima. Oni relativno lako otpuštaju elektrone i imaju mali afinitet za primanje elektrona, za razliku od nemetala kod kojih je situacija obrnuta.

Oznake za pojedini hemijski element prikazanog periodnog sistema elemenata, pored simbola elementa, sadrže njegov redni broj (oznaka gore) i relativnu atomsku masu $A_r(E)$ koja se definiše kao:

$$A_r(E) = \sum_A x(^A E) \frac{m_a(^A E)}{m_u}$$

gde je $x(^A E)$ molski udeo jezgra $^A E$ u smeši izotopa, m_a je masa atoma određenog izotopa jednog elementa, a m_u je masa koja se uzima za jedinicu mase i koja je jednaka $1/12$ mase izotopa ugljenika ^{12}C .

Iako u odnosu na doba u kome je živio i radio Mendeljejev, periodni sistem elemenata sadrži mnogo više elemenata, tabela hemijskih elemenata još uvek nije potpuna. Novi, teški ili superteški elementi ne postoje u prirodi ali se mogu sintetisati u laboratorijama u kojima se ostvaruju uslovi za odvijanje različitih nuklearnih reakcija kao i fuzije (sjedinjavanja) jezgra atoma. Ovi teški elementi se nazivaju i transuranski (redni broj im je veći od rednog broja urana čiji je redni broj 92) ili transfermijevski u odnosu na fermijum sa rednim brojem 100. Poslednjih godina, naučnici su uspeali da dobiju mnoge teške elemente, a najteži je bio onaj sa rednim brojem 118. Dobijena jezgra su nestabilna (videti poglavlja 10 i 11) sa kratkim vremenom života (smatraju se izuzetno stabilnim kada je to vreme desetak sekundi). Pri raspadu (to je obično α -raspad) dobija se jezgro elementa čiji je redni broj za dve jedinice manji i tako redom. U takvom nizu su 1999. godine dobijeni najteži do tada poznati teški elementi rednog broja 118, 116 i 114. Pored toga što kratko žive, superteški elementi se dobijaju i u vrlo malom prinosu, pa metode za njihovu detekciju i proučavanje predstavljaju poslednju reč nauke i tehnike. Niz elemenata do rednog broja 118 nije potpun. Još se čeka na otkriće jezgara sa rednim brojem 113, 115, 117. Kao što je u svoje vreme, raspoložujući skromnim sredstvima za istraživanje ali i mnoštvom podataka o hemijskim elementima i jedinjenjima koji su nastali kao rezultat vrednog rada generacija hemičara, Mendeljejev uspeo da predvidi i postojanje nekih elemenata (npr. inertnih) rezervisavši mesto za njih u periodnom sistemu, tako i danas na osnovu modernih teorija naučnici predviđaju mogućnost sinteze (detekcije i ispitivanja) elemenata sve do rednog broja 126. Istaknimo još i to da je element sa rednim brojem 101 nazvan Mendeljevijum (Md) u čast samoga Mendeljejeva.

Nazivi elemenata, počevši od elementa sa rednim brojem 104, obrazuju se, prema preporuci Međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju, od korena latinskog naziva za odgovarajući (redni) broj koji element ima, npr. unillquadium (Unq-104), unillpentium (Unp-105) itd. Postoje i druge varijante označavanja elemenata, američka i ruska, po kojima elementi dobijaju imena po čuvenim naučnicima. Tako se u američkoj varijanti npr., element sa rednim brojem 106 naziva seaborgium (Sg) prema Glenu Siborgu (Glenn Seaborg) istaknutom naučniku koji se bavio proučavanjem i sintezom jezgara teških elemenata na univerzitetu u Berkliju. Sledeći u periodnom sistemu je bohrium, prema Nilsu Boru (Bh, redni broj 107).

Primeri

Primer 9.2.1 Izvesti Hajzenbergovu relaciju neodređenosti $\Delta x \Delta p \geq h/4\pi$. Uzeti da su srednje vrednosti kvadrata koordinate i impulsa prikazane jednačinama:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x^2 \Psi dx, \quad \langle p_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{p}_x^2 \Psi dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi dx.$$

Uzima se pozitivno definitni integral:

$$I(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| x\Psi + \lambda\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right|^2 dx \geq 0 \quad (9.2.73)$$

pri čemu je λ realan broj. Jednačina (9.2.73) može da se napiše na drugi način u obliku:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(x\Psi^* + \lambda\hbar \frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \right) \left(x\Psi + \lambda\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x^2 \Psi dx + \lambda\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \right) (x\Psi) dx + \lambda\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} (x\Psi^*) \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) dx + \lambda^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) dx. \end{aligned} \quad (9.2.74)$$

Parcijalnim integraljenjem drugi član na desnoj strani jednačine (9.2.74) pretvara se u:

$$\lambda\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \right) (x\Psi) dx = \lambda\hbar (\Psi^* x \Psi) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \lambda\hbar \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \Psi dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x \frac{\partial\Psi}{\partial x} dx \right]. \quad (9.2.75)$$

Prvi član na desnoj strani jednakosti (9.2.75) jednak je nuli jer talasna funkcija iščezava u beskonačnosti. Kada je talasna funkcija normirana, prvi član u srednjoj zagradi jednak je jedinici, dok je drugi član u srednjoj zagradi jednak trećem integralu s desne strane (9.2.74). Parcijalnim integraljenjem poslednjeg člana jednakosti (9.2.74) dobija se:

$$\begin{aligned} \lambda^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) dx &= \lambda^2 \hbar^2 \left(\Psi^* \frac{\partial\Psi}{\partial x} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \lambda^2 \hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} dx = \\ &= \lambda^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi \right) dx. \end{aligned} \quad (9.2.76)$$

Uvrštavanjem (9.2.75), (9.2.76) i (9.2.73) dobija se:

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* x^2 \Psi dx - \lambda\hbar + \lambda^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi dx = \\ &= \langle x^2 \rangle - \lambda\hbar + \lambda^2 \langle p_x^2 \rangle \geq 0 \end{aligned} \quad (9.2.77)$$

pri čemu su $\langle x^2 \rangle$ i $\langle p_x^2 \rangle$ srednje vrednosti kvadrata koordinate x i kvadrata kvantnomehantičkog operatora x -komponente impulsa. Kvantnomehantički operatori komponenta impulsa poznati su iz poglavlja 8.4 (jednačina 8.4.77). Operator pridružen

koordinati jednak je samoj koordinati. Jednačina (9.2.77) predstavlja kvadratnu jednačinu po λ . Ova nejednakost zadovoljena je kada je diskriminanta kvadratne jednačine manja (ili jednaka) od nule:

$$\hbar^2 - 4 \langle x^2 \rangle \langle p_x^2 \rangle \leq 0 \quad (9.2.78)$$

odakle sledi:

$$\langle x^2 \rangle \langle p_x^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \hbar^2. \quad (9.2.79)$$

Relacija (9.2.79) povezuje međusobno srednje vrednosti kvadrata koordinate i impulsa. Ako su srednje vrednosti koordinate impulsa jednake nuli, tada su srednje vrednosti kvadrata ovih veličina jednake disperzijama njihovih vrednosti:

$$\begin{aligned} D &= \sum_i f_i (x_i - \langle x \rangle)^2 = \sum_i f_i x_i^2 - 2 \langle x \rangle \sum_i f_i x_i + \langle x \rangle^2 \sum_i f_i = \\ &= \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \end{aligned} \quad (9.2.80)$$

U jednačini (9.2.80) definisana je disperzija D prema teoriji verovatnoće, pri čemu je f_i relativna učestanost ili verovatnoća pojavljivanja veličine x_i . Kako su neodređenosti koordinate Δx i impulsa Δp_x definisane kao kvadratni koreni njihovih disperzija, tada iz (9.2.79) sledi:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar. \quad (9.2.81)$$

Na analogni način može da se izvede relacija neodređenosti za opšti slučaj kada srednje vrednosti koordinate i impulsa nisu jednake nuli. Tada u integralu (9.2.73) treba da se x zameni sa $x - \langle x \rangle$, a $\partial \Psi / \partial x$ sa $\partial \Psi / \partial (x - \langle x \rangle)$.

9.3 ATOM I ZRAČENJE ENERGIJE

Gotovo sve bitne činjenice o energijskim nivoima atoma dobijaju se iz atomskog spektra koji i nastaje kao rezultat radijacionog prelaza atoma sa višeg na niži energijski nivo (emisija) ili sa nižeg na viši nivo (apsorpcija). Iako proučavanje zračenja atoma sa teorijske (i eksperimentalne) strane nije tema ove knjige, zbog suštinskog značaja koje proučavanje spektra ima u ispitivanju strukture atoma, u ovom poglavlju iznećemo, na elementarnom nivou, osnovne zakonitosti zračenja atoma. Krajnji cilj jeste dobijanje, teorijskim putem, merila, koja se nazivaju pravila izbora ili pravila prelaza, a koja govore o tome da li je ili nije u principu moguć radijacioni prelaz između dva nivoa energije.

DODATAK 9.3

Jednačine (D-4.6.20) ili (D-4.6.21) pokazuju da se kinetička, odnosno potencijalna energija harmonijskog oscilatora menjaju sa vremenom kao kvadrati sinusne ili kosinusne funkcije. U ovom poglavlju izvešćemo i neke druge izraze koji se menjaju sa vremenom na ovaj način. Izračunavanje srednje vrednosti ovakvih izraza podrazumeva nalaženje srednje vrednosti kvadrata sinusne odnosno kosinusne funkcije. Najpre ćemo izračunati njihove

srednje vrednosti u toku jednog perioda oscilovanja T , a zatim pokazati da se ista vrednost dobija za interval vremena t_1 koji je mnogo veći od perioda oscilovanja T . Prema definiciji srednje vrednosti za period T dobija se:

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \omega t \rangle &= \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \cos^2 \omega t \, dt = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{1 + \cos 2\omega t}{2} dt = \\ &= \frac{1}{2T} t \Big|_{-T/2}^{T/2} + \frac{1}{4\omega T} \sin 2\omega t \Big|_{-T/2}^{T/2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4\pi} \sin 2\pi = \frac{1}{2}\end{aligned}\quad (\text{D-9.3.1})$$

pri čemu se uzima u obzir da je $\omega = 2\pi/T$. Na isti način, za srednju vrednost kvadrata sinusne funkcije dobija se:

$$\begin{aligned}\langle \sin^2 \omega t \rangle &= \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \sin^2 \omega t \, dt = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} dt = \\ &= \frac{1}{2T} t \Big|_{-T/2}^{T/2} - \frac{1}{4\omega T} \sin 2\omega t \Big|_{-T/2}^{T/2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\pi} \sin 2\pi = \frac{1}{2}.\end{aligned}\quad (\text{D-9.3.2})$$

Srednja vrednost kosinusne funkcije u intervalu vremena $t_1 \gg T$ izračunava se kao:

$$\begin{aligned}\langle \cos^2 \omega t \rangle &= \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} \cos^2 \omega t \, dt = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} \frac{1 + \cos 2\omega t}{2} dt = \\ &= \frac{1}{2t_1} t \Big|_0^{t_1} + \frac{1}{4\omega t_1} \sin 2\omega t \Big|_0^{t_1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4\omega t_1} \sin 2\omega t_1 = \frac{1}{2}.\end{aligned}\quad (\text{D-9.3.3})$$

Kako je $\omega t_1 = 2\pi t_1/T$ i pri $t_1 \gg T$, drugi član jednačine (D-9.3.3) teži nuli, pa se srednja vrednost kosinusne funkcije za interval vremena $t_1 \gg T$ svodi, takođe, na vrednost $1/2$.

9.3.1 Klasična teorija zračenja

Prema klasičnoj elektromagnetnoj teoriji, elektromagnetno zračenje pobuđuje se oscilovanjem električnog dipola. U Dodatku D-6.3.1 definisan je pojam električnog dipola i analizirana je polarizovanost zračenja koje nastaje oscilovanjem dipola. Dipol (Hercov dipol) je sistem koji čine dva naelektrisanja jednaka po količini, a suprotna po znaku, koja se, u određenom trenutku vremena, nalaze na međusobnom rastojanju r . Pomeranjem napred-nazad, duž linije koja ih spaja, pozitivno i negativno naelektrisanje osciluju. Pri njihovom oscilovanju dužina r menja se sa vremenom. Ako naelektrisanja imaju jednake mase, tada su i njihovi pomeraji pri oscilovanju jednaki, ali su suprotnog smera. Kada jedno od naelektrisanja (npr. pozitivno) ima mnogo veću masu od mase drugog naelektrisanja, oscilovanje dipola može da se posmatra kao oscilovanje naelektrisanja male mase u odnosu na drugo naelektrisanje, koje se zbog velike mase smatra nepokretnim. Ovo se sreće kod

atoma gde se jezgro (zbog znatno veće mase od mase elektrona) smatra nepokretnim, pa elektromagnetno polje nastaje oscilovanjem elektrona. Električne osobine dipola karakterišu se veličinom koja se naziva dipolni moment $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (9.3.1)$$

gde je \vec{r} radijus vektor upravljen od negativnog ka pozitivnom naelektrisanju. Kako dipolni moment ne zavisi od izbora koordinatnog početka, najzgodnije je da se koordinatni početak veže za pozitivno naelektrisanje. Tada su komponente vektora $\vec{\mu}$:

$$\mu_x = qx; \quad \mu_y = qy; \quad \mu_z = qz$$

pri čemu je q naelektrisanje dipola. Pri oscilovanju \vec{r} se menja sa vremenom, pa kada je reč o prostom harmonijskom kretanju dipolni moment $\vec{\mu}$ može da se napiše u obliku:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 e^{i\omega t} \quad (9.3.1a)$$

gde je ω ugaona frekvencija, a t vreme. Elektromagnetno polje dipola koji osciluje prikazaćemo, ne ulazeći u izvođenje, pomoću Maksvelovih jednačina. Posmatraćemo, dakle, dipol sa naelektrisanjem q (u najvećem broju slučajeva to je elektron, pa je $q=-e$) koji osciluje duž z-ose sa nekom frekvencijom ν . Nastalo elektromagnetno polje, na dovoljno velikoj udaljenosti od dipola (u talasnoj zoni) okarakterisano je jačinama električnog polja \vec{E} i magnetnog polja \vec{H} , čiji su vektori normalni jedan na drugi. Veza između intenziteta vektora jačine električnog polja \vec{E} i magnetnog polja \vec{H} , u SI sistemu jedinica data je odnosom:

$$|\vec{H}| = \frac{1}{c} |\vec{E}|.$$

Intenzitet jačine električnog polja $|\vec{E}|$ u tački M , definisanoj u sfernom koordinatnom sistemu radijus vektorom \vec{r}_1 ¹⁷ (sa početkom u tački O) i uglovima θ i ϕ , u trenutku t , Slika 9.3.1, prikazan je jednačinom:

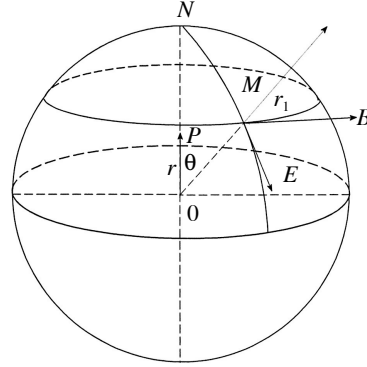
$$|\vec{E}| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\left| \ddot{\vec{\mu}} \left(t - \frac{r_1}{c} \right) \right|}{c^2 r_1} \sin\theta \quad (9.3.2)$$

gde je c brzina svetlosti u vakuumu, θ ugao između prave duž koje osciluju dipol i one koja spaja tačku M i tačku O . Sa $\ddot{\vec{\mu}}$ se označava drugi izvod dipolnog momenta po vremenu koji kada se uzme u obzir (9.3.1) dobija oblik:

¹⁷ Sa \vec{r}_1 označava se radijus vektor tačke M , umesto uobičajenog \vec{r} da se ne bi u posmatranom slučaju izveo (pogrešan) zaključak da naelektrisanja dipola osciluju duž radijus vektora tačke M .

$$\ddot{\vec{\mu}} = q \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}.$$

Izraz $t - r_1/c$ u zagradi $\ddot{\vec{\mu}}$ pokazuje da se drugi izvod dipolnog momenta (ubrzanje dipola) odnosi na trenutak vremena $t - r_1/c$. Očigledno je da je r_1/c vreme koje je potrebno da se proces koji se prostire brzinom c , prenese od tačke O (oko koje osciluje naelektrisanje q), do tačke M u kojoj određujemo jačinu električnog polja, dakle da pređe rastojanje r_1 . Prema tome, elektromagnetno polje nastalo oscilovanjem dipola, ima konačnu brzinu prostiranja c . Pravci $\vec{\xi}$ i \vec{H} određuju se na sledeći način. Oko tačke O opisana je zamišljena sfera sa poluprečnikom r_1 . Za polarnu osu uzima se osa duž koje dipol osciluje (osa z). Vektor $\vec{\xi}$ upravljen je duž tangente na meridijan koji prolazi kroz tačku M , a vektor \vec{H} ima pravac tangente na paralelu koja, takođe, prolazi kroz tačku M . Električno polje je obrnuto srazmerno rastojanju r_1 , a upravo srazmerno ubrzanju koje je naelektrisanje dipola imalo u nekom prošlom trenutku vremena $t - r_1/c$. Gustina energije električnog i magnetnog polja (energija po jedinici zapremine) u je:



Slika 9.3.1 Zračenje dipola. Nastalo elektromagnetno polje u tački M može da se prikaže vektorima električnog i magnetnog polja. Vektor jačine električnog polja ima pravac tangente na meridijan u tački M , a vektor jačine magnetnog polja ima pravac tangente na paralelu, takođe u tački M .

ili ako se uzme da je veza između intenziteta vektora magnetnog i električnog polja $|\vec{H}| = |\vec{\xi}|/c$:

$$u = \frac{\epsilon_0}{2} \vec{\xi} \cdot \vec{\xi} + \frac{\epsilon_0 c^2}{2} \vec{H} \cdot \vec{H} \quad (9.3.3)$$

$$u = \epsilon_0 \xi^2 \left[\frac{J}{m^3} \right] \quad (9.3.4)$$

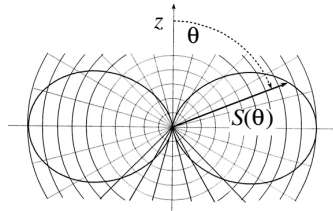
ϵ_0 je električna propustljivost vakuuma. Kako se polje oscilujućeg dipola prostire brzinom c , kroz jedinicu površine u jednoj sekundi na rastojanju r_1 protiče energija S :

$$S = u \cdot c = \epsilon_0 c \xi^2 \left[\frac{J}{m^3 s} \right]$$

ili:

$$S = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\ddot{\vec{\mu}}}{c^2 r_1} \sin\theta \right)^2 \cdot \epsilon_0 c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\pi c^3 r_1^2} (\ddot{\vec{\mu}})^2 \sin^2\theta. \quad (9.3.5)$$

Iz jednačine (9.3.5) vidi se da energija zračenja raste s kvadratom ubrzanja, a obrnuto je srazmerna kvadratu rastojanja r_1 , iz čega sledi da je ukupni protok energije kroz sferu oko tačke O stalan (površina sfere raste srazmerno sa r_1^2). Zbog faktora $\sin^2 \theta$, u jednačini (9.3.5), protok energije različit je u različitim pravcima. Na Slici 9.3.2 prikazana je zavisnost funkcije S od ugla θ u obliku polarnog dijagrama.



Slika 9.3.2 Polarni dijagram zavisnosti protoka energije S od ugla θ .

U pravcu u kojem dipol osciluje, protok energije S jednak je nuli ($\theta = 0$), dok je vrednost protoka energije najveća u pravcu koji je normalan na pravac oscilovanja dipola.

Jednačina (9.3.5) predstavlja izraz za protok energije koja u datom trenutku prolazi kroz određenu tačku u prostoru, u pravcu koji je definisan uglom θ . Ukupna energija koju u jedinici vremena zrači oscilator, dobija se izračunavanjem integrala:

$$E = \int S d\sigma \quad (9.3.6)$$

gde je $d\theta$ element površine koji u sfernim koordinatama iznosi:

$$d\sigma = r_1^2 \sin \theta d\varphi d\theta. \quad (9.3.7)$$

Kada se $d\theta$ zameni u (9.3.6) dobija se:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4\pi c^3 r_1^2} r_1^2 (\ddot{\mu})^2 \sin^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 4\pi c^3} (\ddot{\mu})^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 4\pi c^3} (\ddot{\mu})^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta. \end{aligned}$$

Integral $\int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta$ može da se napiše u obliku:

$$\int_0^\pi \sin^2 \theta \sin \theta d\theta = \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) \cdot \sin \theta d\theta.$$

Uvođenjem smene $t = \cos \theta$, uz $dt = -\sin \theta d\theta$, određuje se vrednost ovog integrala:

$$\int_{+1}^{-1} (1 - t^2) \cdot (-dt) = -t + \frac{t^3}{3} \Big|_{+1}^{-1} = \frac{4}{3}$$

pa je ukupna energija izračena u sekundi:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 3c^3} (\ddot{\mu})^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 3c^3} \dot{q}^2 (\dot{r})^2. \quad (9.3.8)$$

Dobijena jednačina izražava veličinu ukupne energije koja se izrača u jedinici vremena. Kako se drugi izvod dipolnog momenta menja periodično s vremenom, menja se i ukupna izračena energija E . Praktični značaj ima srednja, a ne trenutna energija, jer su zbog velike učestanosti svetlosti (za vidljivi deo spektra ona iznosi $\nu \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$) svi uređaji osetljivi na srednju energiju. Izračunaćemo zato, za dovoljno veliki interval, npr. za jednu sekundu, srednju emitovanu energiju $\langle E \rangle$. Ona je, kako je pokazano u Dodatku, jednaka srednjoj energiji za period T :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 3c^3} \langle (\ddot{\mu})^2 \rangle \quad (9.3.9)$$

pri čemu je sada $\langle \ddot{\mu}^2 \rangle$ srednja vrednost kvadrata drugog izvoda dipolnog momenta po vremenu. Kada se dipolni moment menja s vremenom po zakonu harmonijskih oscilacija, jednačina (9.3.1a) pri čemu uzimamo *realni* deo kompleksnog izraza $e^{i\omega t}$, $\mu = \mu_0 \cos \omega t = \mu \cos 2\pi\nu t$, sa kružnom frekvencijom ω odnosno linearnom ν , tada je drugi izvod dipolnog momenta: $\ddot{\mu} = -4\pi^2\nu^2 \mu_0 \cos 2\pi\nu t$, pa se zamenjivanjem u (9.3.9) dobija:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{32\pi^4\nu^4}{3c^3} \mu_0^2 \langle \cos^2 2\pi\nu t \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\omega^4}{3c^3} \mu_0^2 \langle \cos^2 \omega t \rangle \quad (\omega = 2\pi\nu).$$

Uzimajući da je $\langle \cos^2 \omega t \rangle = \langle \cos^2 2\pi\nu t \rangle = 1/2$ dobija se:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\omega^4}{3c^3} \mu_0^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{16\pi^4\nu^4}{3c^3} \mu_0^2. \quad (9.3.10)$$

Neka pozitivno naelektrisanje miruje u koordinatnom početku (tačka O , Slika 9.3.1), a negativno naelektrisanje osciluje duž z -ose. Tada je $\mu = qz$, a srednja energija zračenja prema jednačini (9.3.9) prikazuje se u obliku:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3} \frac{q^2}{c^3} \langle \dot{z}^2 \rangle. \quad (9.3.11)$$

Ako su oscilacije harmonijske, tada je: $z = z_0 \cos \omega t = z_0 \cos 2\pi\nu t$, a odgovarajući kvadrat drugog izvoda dipolnog momenta po vremenu: $\dot{z}^2 = (-4\pi^2\nu^2)^2 z_0^2 \cos^2 2\pi\nu t$, dok je srednja vrednost $\langle \dot{z}^2 \rangle = 8\pi^4\nu^4 z_0^2$, pa se zamenjivanjem u (9.3.11) dobija:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2\omega^4}{3c^3} z_0^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{16\pi^4 q^2\nu^4}{3c^3} z_0^2. \quad (9.3.12)$$

Prema tome, jednačina (9.3.12) daje srednju energiju koja se emituje kada naelektrisanje q osciluje sa frekvencijom ν , pri čemu je maksimalna amplituda oscilovanja z_0 .

9.3.2 Verovatnoće optičkih kvantnih prelaza

Vratimo se sada na kvantno tumačenje emisije odnosno apsorpcije energije. Atomi, kao što je već rečeno, mogu imati određene (diskretne) vrednosti energije, pa kažemo da se nalaze u kvantnim stanjima koja su kvantovana brojevima (*kvantnim* brojevima). Apsorpcija odnosno emisija kvanata energije (to su tzv. radijativni procesi), posledica je promene kvantnog stanja atoma. Promena kvantnog stanja atoma može da se dogodi spontano ili prinudno, pod dejstvom nekog spoljašnjeg uticaja. Neka se N_n atoma nalazi u pobuđenom energijskom stanju n , E_n . U stanje m , koje ima nižu energiju E_m , pobuđeni atomi mogu da pređu spontano, pri čemu se emituje kvant energije $h\nu$ koji je jednak razlici energija stanja n i m ($h\nu = E_n - E_m$), Slika 9.3.3. Proces emisije fotona je statističke prirode, što znači da je nemoguće predvideti koji će atom u kojem trenutku da pređe u niže kvantno stanje. Može da se definiše samo verovatnoća spontane emisije A_{nm} (ima dimenzije recipročne vremena). Ako se pretpostavi da se u višem kvantnom stanju n nalazi N_n atoma, tada je emitovana energija po sekundi (broj emitovanih kvanata frekvencije ν) jednaka proizvodu broja atoma u višem kvantnom stanju n , verovatnoće prelaza A_{nm} , energije kvanta $h\nu$ i statističke težine kvantnog stanja g_n ¹⁸:

$$E_{em} = A_{nm}N_n g_n h\nu : \quad (9.3.13)$$

Apsorpcija kvanata energije $h\nu$ događa se prinudno, pod uticajem polja zračenja određene gustine u_ν oko frekvencije ν ($J \cdot s/m^3$). U prisustvu takvog polja atomi, uzimajući od polja energiju $h\nu = E_n - E_m$, prelaze iz nižeg kvantnog stanja m u više kvantno stanje n . Apsorbovana energija u sekundi jednaka je proizvodu broja atoma u nižem kvantnom stanju, spektralne gustine energije u_ν , verovatnoće prelaza B_{mn} , statističke težine nivoa m , g_m i energije kvanta $h\nu$:

$$E_{aps} = u_\nu B_{mn} N_m g_m h\nu . \quad (9.3.14)$$

Stimulisana emisija je proces u potpunosti obrnut (inverzan) apsorpciji. Za razliku od spontane emisije, stimulisana emisija je prinudni proces i javlja se kada se pobuđeni atomi nađu u nekom polju zračenja. Pod uticajem tog polja pobuđeni atomi prelaze u niže kvantno stanje uz emisiju kvanata energije $h\nu = E_n - E_m$, koji se emituju u određenom pravcu. Emitovana energija u sekundi jednaka je proizvodu broja atoma u pobuđenom stanju, spektralne gustine energije u_ν , verovatnoće prelaza B_{nm} , statističke težine nivoa n , g_n :

$$E_{em} = u_\nu B_{nm} N_n g_n h\nu . \quad (9.3.15)$$

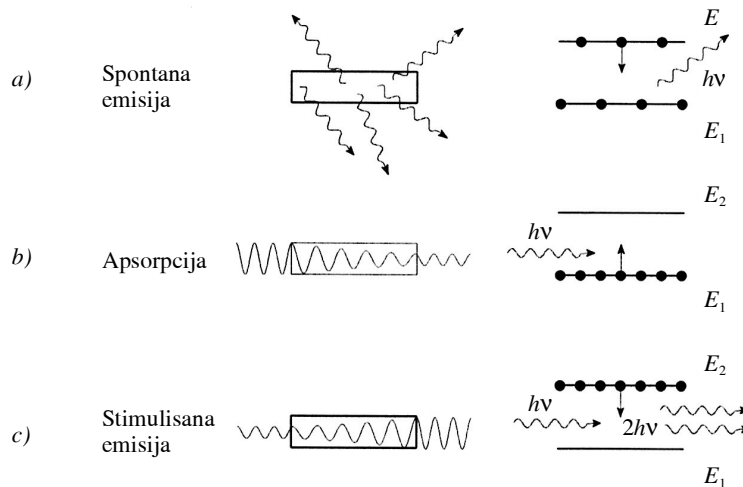
Vezu između koeficijenata A_{nm} i B_{nm} izveo je Ajnštajn i ona može da se dobije čisto statističkim razmatranjem. Polazi se od toga da je:

¹⁸ Statistička težina nivoa jednaka je broju stanja sa istom energijom (degeneracija stanja). Statistička težina elektronskog nivoa sa orbitnim kvantnim brojem L i spinskim S je: $g = (2L + 1) \cdot (2S + 1)$.

a) relativni broj atoma u nivoima n i m , N_n i N_m , pri termodinamičkoj ravnoteži, određen Bolcmanovim zakonom raspodele čestica po energijama:

$$N_n = g_n e^{\frac{-E_n}{kT}} \quad N_m = g_m e^{\frac{-E_m}{kT}} \quad (9.3.16)$$

g_n i g_m su statističke težine nivoa n i m ; E_n i E_m su energije nivoa, k je Bolcmanova konstanta ($k=R/N=1,38 \times 10^{-23}$ J/K, R je univerzalna gasna konstanta, a N – Avogadrov broj).



Slika 9.3.3 Atom i promena energije: a) spontana emisija: atom iz pobudenog stanja n , bez spoljnog uticaja, spontano prelazi u kvantno stanje m koje ima nižu energiju, uz emisiju kvanta energije $h\nu$ koji se emituje u proizvoljnom pravcu; b) apsorpcija: atom apsorbuje kvant energije $h\nu$ i pri tome prelazi iz kvantnog stanja niže energije u kvantno stanje više energije; c) stimulisana energija: atom u pobudenom stanju, pod dejstvom upadnog kvanta energije $h\nu$, prelazi u niže kvantno stanje uz emisiju kvanta energije $h\nu$, koji se emituje u pravcu upadnog kvanta.

i da je;

b) kod termodinamičke ravnoteže u gasu, gustina zračenja u_ν , data je Plankovom jednačinom:

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (9.3.17)$$

Dalje, u stanju statističke ravnoteže, brzina svakog elementarnog procesa jednaka je brzini njemu obrnutog procesa. Tako se pri spontanoj i stimulisanoj emisiji, smanjuje broj atoma u pobudenom stanju n i to brzinom ν_{em} koja je jednaka smanjenju broja atoma (u kvantnom stanju n) u jedinici vremena, $-dN_n/dt$:

$$-\frac{dN_n}{dt} = \nu_{em} = B_{nm}N_n u_\nu + A_{nm}N_n \quad (9.3.18)$$

Znak „-“ u jednačini (9.3.18) znači da broj atoma u nivou n , opada. Obrnuti proces, proces apsorpcije, dovodi do povećanja broja atoma u nivou n i to brzinom v_{aps} koja je jednaka povećanju broja atoma (u kvantnom stanju n) u jedinici vremena, dN_n/dt :

$$\frac{dN_n}{dt} = v_{aps} = B_{mn}u_v N_m. \quad (9.3.19)$$

Kako je u stanju ravnoteže $v_{em} = v_{aps}$, sledi:

$$B_{nm}N_n u_v + A_{nm}N_n = B_{mn}u_v N_m. \quad (9.3.20)$$

Takođe, važi:

$$g_m B_{mn} = g_n B_{nm}. \quad (9.3.21)$$

Zamenjivanjem jednačina (9.3.21) i (9.3.17) u (9.3.20) i uz korišćenje (9.3.16) dobija se:

$$A_{nm} = \frac{N_m}{N_n} B_{mn} u_v - B_{nm} u_v = u_v \left[\frac{g_m}{g_n} B_{mn} e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{g_m}{g_n} B_{mn} \right]$$

pa iz prethodne relacije sledi veza između Ajnštajnovih koeficijenata za spontanu emisiju A_{nm} i za apsorpciju B_{mn} :

$$g_n \cdot A_{nm} = g_m \cdot B_{mn} \cdot \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (9.3.22)$$

9.3.3 Kvantnomehanička slika zračenja – dipolni moment prelaza

Protumačićemo sada proces apsorpcije i emisije zračenja sa stanovišta kvantne mehanike. Videli smo ranije, da je prema zakonima klasične elektrodinamike, energija E koja se izrači po jedinici vremena, jednačine (9.3.8), (9.3.9):

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} (\ddot{\vec{\mu}})^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{3c^3} \left(\frac{d^2 \vec{\mu}}{dt^2} \right)^2. \quad (9.3.23)$$

Prema principu korespondencije, veza između energije koja se emituje i, uslovno rečeno, dipolnog momenta atoma u kvantnoj mehanici, istog je oblika kao i veza u klasičnoj elektrodinamici. To znači da treba da za dipolni moment u kvantnoj mehanici potražimo izraz analogan izrazu u klasičnoj mehanici. Imajući na umu definiciju dipolnog momenta [relacija (9.3.1)] napisaćemo kvantnomehanički izraz za srednju ili očekivanu vrednost, npr. koordinate \vec{r} [videti (8.4.30)]:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int \Psi_n^* \vec{r} \Psi_n dV \quad (9.3.24)$$

pri čemu je Ψ talasna funkcija, a Ψ^* njoj konjugovana funkcija. Proizvod talasnih funkcija $\Psi \cdot \Psi^*$ prema Bornovom tumačenju predstavlja gustinu verovatnoće, pa

je jednačina (9.3.24) uobičajeni izraz za srednju vrednost prema teoriji verovatnoće. Uzimajući u obzir (9.3.24) i (9.3.1) dobijamo kvantnomehaničku definiciju dipolnog momenta $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu}_n = -e \cdot \langle \vec{r} \rangle = -e \cdot \int \Psi_n^* \vec{r} \Psi_n dV \quad (9.3.25)$$

pri čemu je $-e$ naelektrisanje elektrona a n u indeksu talasne funkcije Ψ govori da je reč o talasnoj funkciji n -tog kvantnog odnosno stacionarnog stanja atoma. Funkcija Ψ iz jednačine (9.3.25) zavisi i od koordinata i od vremena, pa može da se napiše kao proizvod funkcije ψ koja zavisi samo od koordinata i jedne eksponencijalne funkcije kojom se izražava vremenska zavisnost [videti (8.4.15)]:

$$\Psi_n(x, y, z, t) = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x, y, z) \quad (9.3.26)$$

pri čemu je E_n energija stanja, a t je vreme. Kako funkcija koja je konjugovano kompleksna funkciji (9.3.26) ima promenjeni znak u članu koji prikazuje vremensku zavisnost, iz jednačine (9.3.25) sledi da je dipolni moment atoma koji se nalazi u nekom od svojih stacionarnih stanja stalan, odnosno nula (videti poglavlje 9.1) i ne zavisi od vremena. Kada atom prelazi iz kvantnog stanja n u kvantno stanje m (neka je stanje n stanje veće energije), dolazi, prema Borovom uslovu frekvencije, do emisije kvanta energije $h\nu (=E_n-E_m)$. Prema Dirakovoj teoriji, energija koju atom emituje određena je dipolnim momentom prelaza $\vec{\mu}_{nm}$ koji zavisi od talasnih funkcija Ψ_n (gornjeg stanja označenog kvantnim brojem n) i od konjugovano kompleksne funkcije Ψ_m^* (donjeg stanja sa kvantnim brojem m), pri čemu nije bitno koja se od funkcija Ψ_n ili Ψ_m uzima kao konjugovano kompleksna jer je operator r ermitski:

$$\vec{\mu}_{nm} = -e \cdot \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV = -e \cdot e^{\frac{-i(E_n-E_m)t}{\hbar}} \cdot \int \Psi_m^* \vec{r} \psi_n dV \quad (9.3.27)$$

gde je:

$$\Psi_n = e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}} \psi_n(x, y, z) \quad \Psi_m = e^{\frac{-iE_m t}{\hbar}} \psi_m(x, y, z). \quad (9.3.28)$$

Veličina:

$$\vec{p}_{nm} = \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV \quad (9.3.29)$$

zavisi samo od koordinata i predstavlja vektor s komponentama:

$$p_{nm}^x = \int \Psi_m^* x \Psi_n dV; \quad p_{nm}^y = \int \Psi_m^* y \Psi_n dV; \quad p_{nm}^z = \int \Psi_m^* z \Psi_n dV. \quad (9.3.30)$$

U jednačinu (9.3.23) uvrštava se $\left(2\frac{d^2\vec{\mu}_{nm}}{dt^2}\right)^2$ ili četverostruki kvadrat drugog izvoda momenta prelaza po vremenu, umesto kvadrata drugog izvoda klasičnog dipolnog momenta po vremenu. Ovo se čini jer se strožim izvođenjem pokazuje da je kvantnomehanički dipolni moment dva puta manji od klasičnog, pa se korišćenjem (9.3.23) dobijaju iste vrednosti izračenih energija kada se uzme u obzir takav odnos veličina klasičnog i kvantnog dipola. Pre toga, izračunava se drugi izvod momenta prelaza po vremenu korišćenjem jednačine (9.3.27). Prvo ćemo napisati prvi izvod dipolnog momenta prelaza po vremenu:

$$\frac{d\vec{\mu}_{nm}}{dt} = e \cdot \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) e^{\frac{-i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \cdot \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV \quad (9.3.31)$$

pa je drugi izvod momenta prelaza jednak:

$$\frac{d^2\vec{\mu}_{nm}}{dt^2} = e \cdot \frac{1}{\hbar^2} (E_n - E_m)^2 e^{\frac{-i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \cdot \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV. \quad (9.3.32)$$

U izrazu za drugi izvod momenta prelaza, $E_n - E_m$ zamenićemo sa $h\nu$, dok se kompleksni izraz $e^{-2\pi i \nu t}$ (dobijen u ovom obliku posle uvođenja $h\nu$) svodi se na njegov realni deo, imajući na umu da se samo realni deo kompleksnog broja može povezati s realnim fizičkim veličinama. Uz ove izmene izraz (9.3.32) dobija oblik:

$$\frac{d^2\vec{\mu}_{nm}}{dt^2} = 4e\pi^2\nu^2 e^{-2\pi i \nu t} \cdot \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV \Rightarrow \quad (9.3.33)$$

$$\frac{d^2\vec{\mu}_{nm}}{dt^2} = 4e\pi^2\nu^2 \cos((2\pi i \nu t)) \cdot \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV.$$

Odredićemo, zatim, kvadrat relacije (9.3.33) i izračunati njegovu srednju vrednost za interval vremena t koji je dovoljno veliki u odnosu na period oscilovanja T , a koji se svodi na izračunavanje srednje vrednosti kvadrata kosinusne funkcije, što iznosi (kako je pokazano u Dodatku) 1/2:

$$\left(\frac{d^2\vec{\mu}_{nm}}{dt^2}\right)^2 = 16e^2\pi^4\nu^4 \langle \cos^2(2\pi i \nu t) \rangle \cdot \left| \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV \right|^2 = \quad (9.3.34)$$

$$= 8e^2\pi^4\nu^4 \cdot \left| \int \Psi_m^* \vec{r} \Psi_n dV \right|^2. \quad (9.3.35)$$

Uzimajući u obzir već pomenuti faktor 2, koji podignut na kvadrat daje 4, kojim se zatim izraz (9.3.35) množi i takav zamenjuje u jednačinu za srednju energiju (9.3.23), dobija se:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 v^4}{3c^3} \left| \int \psi_m^* \vec{\mu} \psi_n dV \right|^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 e^2 v^4}{3c^3} |\vec{p}_{nm}|^2. \quad (9.3.36)$$

Upoređivanjem jednačine (9.3.36) s jednačinom (9.3.10) ili (9.3.12) i uzimajući da emitovane energije „klasičnog” i „kvantnog” dipola treba da budu iste, zaista se dobija da klasični dipolni moment $\vec{\mu}$ i moment prelaza \vec{p}_{nm} stoje u vezi:

$$|\vec{\mu}|^2 = |2e\vec{p}_{nm}|^2. \quad (9.3.37)$$

Izraz (9.3.36) definiše srednju energiju jednog dipola koja, u skladu sa jednačinom (9.3.13), može da se napiše kao:

$$\langle E \rangle = A_{nm} \cdot h\nu \quad (9.3.38)$$

gde je A_{nm} verovatnoća prelaza koja je na osnovu (9.3.38) jednaka:

$$A_{nm} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4 e^2 v^3}{3hc^3} \left| \int \psi_m^* \vec{r} \psi_n dV \right|^2. \quad (9.3.39)$$

Recipročna vrednost $1/A_{nm}$ ima dimenzije vremena i jednaka je srednjem vremenu života τ pobuđenog stanja kada je prelaz u donje stanje m jedino moguć (videti i poglavlje 8.3). Kada je stanje m i osnovno stanje, ovo vreme određuje, prema Hajzenbergovoj relaciji neodređenosti, prirodnu širinu pobuđenog energijskog stanja, odnosno prirodnu širinu spektralnih linija emitovanog zračenja. Obično su mogući (radijativni) prelazi na različita stanja sa određenom verovatnoćom za svaki, pa se definiše zbir ΣA_{nm} (sumira se po m) i tada je srednje vreme života recipročna vrednost ovoga zbira. Na osnovu jednačine (9.3.39) sledi da verovatnoće prelaza mogu da se izračunaju kada su poznate talasne funkcije stanja atoma između kojih se vrši prelaz. Verovatnoće prelaza mogu da se odrede i eksperimentalno. Tada se obično određuje efektivno vreme života τ_{ef} koje je povezano sa svim procesima (ne samo radijativnim) koji dovode do smanjenja broja atoma u pobuđenom stanju.

9.3.4 Pravila izbora

Pravila izbora pokazuju to da li je određeni kvantni prelaz $n \rightarrow m$ dozvoljen ili nije. Kada je moment prelaza:

$$\vec{p}_{nm} = \int \psi_m \vec{r} \psi_n^* dV$$

različit od nule, prelaz je dozvoljen, a kada je moment prelaza jednak nuli, prelaz je zabranjen. Kako je veličina \vec{p}_{nm} , vektor sa komponentama u pravcu tri koordinatne ose x , y i z , može da se dogodi da neke od komponenti vektora momenta prelaza budu jednake nuli, a da su druge različite od nule. Npr. komponente vektora \vec{p}_{nm} u pravcu x i y ose mogu da budu nula, dok je komponenta \vec{p}_{nm} u pravcu z ose različita od nule. Tada se kaže da je emitovano zračenje polarizovano u pravcu z ose. Dakle, pravila izbora utvrđuju se izračunavanjem x , y i z komponente vektora momenta prelaza \vec{p}_{nm} . Na primeru vodonikovog atoma, čije su talasne funkcije poznate, može

da se pokaže ovaj postupak. Koristimo sferni koordinatni sistem ($x = r \cos\varphi \sin\theta$; $y = r \sin\varphi \sin\theta$; $z = r \cos\theta$), pri čemu je element zapremine $dV = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$. Neka atom prelazi iz kvantnog stanja $n'l'm'$ u kvantno stanje $n l m$ ($n'l'm' \rightarrow nlm$), gde sa n označavamo glavni kvantni broj, l orbitni, a m magnetni kvantni broj. Oznaka '(prim)' odnosi se na gornje kvantno stanje. Komponente momenta prelaza u sfernim koordinatama date su kao:

$$\begin{aligned} p_x &= \int \Psi_{n'l'm'}^* x \Psi_{nlm} dV = \int \Psi_{n'l'm'}^* r \sin\theta \cos\varphi \Psi_{nlm} dV; \\ p_y &= \int \Psi_{n'l'm'}^* y \Psi_{nlm} dV = \int \Psi_{n'l'm'}^* r \sin\theta \sin\varphi \Psi_{nlm} dV; \\ p_z &= \int \Psi_{n'l'm'}^* z \Psi_{nlm} dV = \int \Psi_{n'l'm'}^* r \cos\theta \Psi_{nlm} dV. \end{aligned} \quad (9.3.40)$$

Ranije je pokazano (poglavlje 9.1) da se za atom vodonika funkcija Ψ predstavlja kao proizvod 3 funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne promenljive r , θ ili φ :

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot \Theta_{\Delta l, m}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi). \quad (9.3.41)$$

Indeksi kod Ψ , Θ i Φ su celi brojevi i odgovaraju, kako je ranije pokazano, glavnom kvantnom broju n , orbitnom kvantnom broju l i magnetnom kvantnom broju m .

Za z -komponentu momenta prelaza, p_z može da se napiše:

$$\begin{aligned} p_z &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{n'l'm'}^* r \cos\theta \Psi_{nlm} dV = \int_0^\infty R_{n'l'}(r) r R_{nl} r^2 dr \cdot \\ &\cdot \int_0^\pi \Theta_{l'm'}(\theta) \cos\theta \Theta_{lm}(\theta) \sin\theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}^*(\varphi) \cdot \Phi_m(\varphi) d\varphi. \end{aligned} \quad (9.3.42)$$

Prvi integral u jednačini (9.3.42), označićemo sa 1, drugi sa 2 i treći sa 3. Da bi izraz (9.3.42) bio različit od nule, sva tri integrala moraju da budu različita od nule. Najpre ćemo izračunati vrednost integrala 3 jer je to i najjednostavnije. Kao što od ranije znamo, funkcija Φ_m ima oblik $\exp(im\varphi)$, pa se lako pokazuje da je integral:

$$\int_0^{2\pi} e^{-im'\varphi} \cdot e^{im\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi$$

uvek jednak nuli, izuzev za $m' = m$. Integral 1, u opštem slučaju, različit je od nule za bilo koje vrednosti n i l . Dalje, može da se pokaže, što ovde ne izvodimo, da je integral 2 u izrazu (9.3.42) različit od nule samo kada je $l' = l+1$ i $l' = l-1$. Pravilo

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

odražava zakon o održanju ugaonog momenta pri emisiji fotona, o čemu je detaljnije bilo reči u Dodatku D-6.3.2.

Analiziramo sada x -komponentu momenta prelaza i napisati je u obliku:

$$p_x = \int \psi_n^* r \sin \theta \cdot \cos \varphi \psi_n dV = \int_0^\infty R_{nl}(r) r \cdot R_{nl}(r) r^2 dr \cdot \int_0^\pi \Theta_{lm'}(\theta) \sin \theta \Theta_{lm}(\theta) \sin \theta d\theta \cdot \int_0^{2\pi} \Phi_{m'}(\varphi) \cdot \cos \varphi \Phi_m(\varphi) d\varphi. \quad (9.3.43)$$

U trećem integralu u izrazu (9.3.43) javlja se $\cos \varphi$ koji ćemo izraziti kao:

$$\cos \varphi = \frac{1}{2}(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})$$

pa treći integral iz izraza (9.3.43) ima oblik:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi} \cdot (e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) e^{im'\varphi} d\varphi = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m'+1-m)\varphi} d\varphi + \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} e^{i(m-1-m)\varphi} d\varphi. \end{aligned}$$

Ovi integrali različiti su od nule samo za $m' = m - 1$ i $m' = m + 1$. Drugi integral u izrazu (9.3.43) različit je od nule, takođe, za $l' = l \pm 1$, dok je prvi integral različit od nule za svaku kombinaciju brojeva n i l . Slično može da se dobije i za y -komponentu momenta p_y . Prema tome, opšte pravilo izbora za magnetni kvantni broj jeste $\Delta m = 0, \pm 1$.

Ovakva analiza pokazuje to da je zračenje koje nastaje prelazom atoma s višeg kvantnog stanja na niže (u magnetnom polju) polarizovano u pravcu z -ose, kada je $\Delta m = 0$, jer je tada $p_z \neq 0$, dok su $p_x = p_y = 0$. S druge strane, zračenje koje nastaje prelazom atoma s višeg na niži nivo, pri čemu se magnetni kvantni broj m menja za $+1$ ili za -1 , $\Delta m = \pm 1$, polarizovano je u xy ravni. Ovi zaključci, koji proizlaze iz čisto teorijskih razmatranja, mogu da se provere eksperimentalno, posmatranjem zračenja atoma u magnetnom polju. Ovo je tzv. Zemanov efekt (o kojem je ranije bilo govora) i kojim se pokazuje da je zračenje koje nastaje pri $\Delta m = 0$, polarizovano u pravcu z -ose (pravac magnetnog polja obično ima pravac z -ose), a da je za $\Delta m = \pm 1$ zračenje polarizovano u xy ravni – oscilacije električnog vektora vrše se u xy ravni, a ona je normalna na pravac magnetnog polja.

Pravila izbora (selekcije) pokazuju to da orbitalni kvantni broj elektrona l ili ukupni kvantni broj atoma L mogu da se menjaju za jedinicu, $\Delta l = \pm 1$, $\Delta L = \pm 1$.

Pravilo $\Delta l = \pm 1$ postaje očigledno ako se zna da se, pri prelazu atoma iz jednog stanja u drugo, emituje foton čiji je spinski kvantni broj 1. Takođe, važi $\Delta J = 0, \pm 1$, gde je J kvantni broj koji kvantuje ukupni ugaoni moment (videti deo 5.4.3), a spinski kvantni broj pokorava se pravilu $\Delta S = 0$. Prema tome, po pravilu, zabranjene su kombinacije između termova s različitim multipletnostima. Prelazi između raz-

ličitih multiplentnosti postaju mogući (ali slabog intenziteta) ako se uzme u obzir spin-orbitna sprega. Iz eksperimenta, takođe, može da se vidi da kvantne zabrane nisu potpuno stroge i da se u spektru javljaju linije koje se prema pravilima izbora ne očekuju. Ovo potiče otuda što se pored dipolnih prelaza za koja važe već izneta pravila izbora, javlja i zračenje elektromagnetnih talasa koje potiče od promena električnih momenata višeg reda – pre svega kvadrupolnog momenta atoma. Intenzitet kvadrupolnog zračenja određuje se integralima tipa:

$$\int \psi^* r^2 \psi dV$$

a dobijaju se pravila izbora: $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$, pod uslovom da zbir kvantnih brojeva koji se kombinuju nije manji od 2. Važi i pravilo: $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ (prelaz $L' = 0 \rightarrow L = 0$ je zabranjen).



Wolfgang Pauli (Wolfgang Pauli, 1900–1958), rođen je u Beču, a studirao je u Minhenu. Kao student A. Zomerfelda u petom semestru napisao je za *Matematičku enciklopediju* pregled o teoriji relativnosti. Godine 1921. u doktoratu je pokazao da je tadašnja kvantna teorija još uvek netačna. Raspravama i analizama sa Hajzenbergom, Borom i Bornom značajno je doprineo razvoju matrične mehanike. Godine 1924. formulisao je princip isključenja (Paulijev princip), za koji je 1945. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku. Iste, 1924. godine, postulirao je postojanje nuklearnog spina da bi objasnio hiperfinu strukturu spektralnih linija. Pošto je izvesno vreme proveo na univerzitetima u Getingenu, Kopenhagenu i Hamburgu vratio se u Ciri, gde je 1928. godine postao profesor na ETH. Godine 1930. predložio je hipotezu o postojanju neutrina. Za vreme Drugog svetskog rata boravio je u SAD, gde se bavio teorijom mezon. Godine 1946. vraća se u Ciri i posvećuje kvantnoj teoriji polja i fizici elementarnih čestica.

Primeri

Primer 9.3.1 Odrediti Ajnštajnovu verovatnoću A_{21} spontane emisije pri prelazu $2p - 1s$ kod atoma vodonika. Izračunati i vreme života $2p$ nivoa.

REŠENJE:

Verovatnoća prelaza izračunava se korišćenjem jednačine (9.3.39). Prethodno ćemo izračunati moment prelaza po jednačini:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{2,1}^* \vec{p} \psi_{1,0} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi. \quad (9.3.44)$$

Sa $\psi_{2,1}^*$ označili smo konjugovano kompleksni oblik talasne funkcije $2p$ nivoa, a sa $\psi_{1,0}$ talasnu funkciju $1s$ nivoa. Moment prelaza \vec{p} je vektor čije su komponente u polarnim koordinatama definisane jednačinom (9.3.40), pa se ukupni moment prelaza određuje jednačinom:

$$|p|^2 = |p_x|^2 + |p_y|^2 + |p_z|^2. \quad (9.3.45)$$

U poglavlju 9.1, jednačinama (9.1.88), (9.1.89) i (9.1.90) definisane su tri $2p$ orbitale: $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$. Trebalo bi, pomoću jednačine (9.3.44) odrediti x , y i z komponentu momenta prelaza za sva tri prelaza: $2p_x-1s$, $2p_y-1s$ i $2p_z-1s$, a to znači izračunavanje devet integrala tipa (9.3.44). Lako se, međutim, pokazuje da je čak šest od tih integrala jednako nuli. Za z -komponentu momenta prelaza između $2p_z$ komponente p nivoa i $1s$ nivoa, može da se pokaže da ima vrednost različitu od nule. Izraz se dobija tako što se u (9.3.44) zamene talasna funkcija $2p_z$ na osnovu jednačine (9.1.90) i talasna funkcija $1s$ nivoa pomoću (9.1.74), a z -komponenta momenta impulsa iz jednačine (9.3.40):

$$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right) \cdot 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^r e^{-\frac{r}{2a_0}} e^{-\frac{r}{a_0}} r \cdot r^2 dr \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\pi \cos\theta \cos\theta \sin\theta d\theta \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

Ova jednačina posle sređivanja izgleda:

$$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right) \cdot 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^r e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^4 dr \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{2\pi} d\varphi \quad (9.3.46)$$

gde je a_0 prvi Borov poluprečnik. Z -komponente momenta prelaza za druga dva moguća prelaza: $2p_x-1s$ i $2p_y-1s$ mogu da se dobiju na isti način. One se razlikuju po obliku integrala po uglovima θ i φ . Kako su $2p_x \sim \sin\theta \cos\varphi$ odnosno $2p_y \sim \sin\theta \sin\varphi$, za oba prelaza integrali po uglovima jednaki su nuli. Znači, z -komponenta momenta prelaza različita je od nule samo za prelaz $2p_z-1s$.

Na sličan način (9.3.46), za x -komponentu momenta prelaza za prelaz $2p_x-1s$:

$$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right) \cdot 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^r e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^4 dr \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi d\varphi \quad (9.3.47)$$

koja je, kako će se videti kasnije, različita od nule. Komponenta x momenta prelaza za $2p_z-1s$ i $2p_y-1s$ biće nula. Opet se lako vidi da su, s obzirom na to da je $p_z \sim \cos\theta$, a $p_y \sim \sin\theta \sin\varphi$, integrali po uglovima θ i φ x -komponente prelaza $2p_z-1s$ jednaki nuli, dok je kod prelaza $2p_y-1s$ integral po uglu φ nula. Komponenta x momenta prelaza različita je od nule samo za prelaz $2p_x-1s$, prikazan jednačinom (9.3.47). Za prelaz $2p_y-1s$ y -komponenta momenta prelaza može da se napiše kao:

$$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{a_0}\right) \cdot 2 \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^r e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^4 dr \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\pi \sin^3\theta d\theta \cdot \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{2\pi} \sin^2\varphi d\varphi \quad (9.3.48)$$

pa se izračunavanjem pokazuje da je različita od nule. I u ovom slučaju vidi se da su, s obzirom na to da je $p_z \sim \cos\theta$ a $p_x \sim \sin\theta \cos\varphi$, integrali po uglovima θ i φ , y -komponente momenta prelaza $2p_z-1s$ jednaki nuli, dok je kod prelaza $2p_x-1s$ in-

tegral po uglu φ nula. Potrebno je, dakle, izračunati integral radialne funkcije, koji je isti u sva tri izraza (9.3.46), (9.3.47) i (9.3.48), i po dva integrala po uglovima θ i φ u svakom od ovih izraza.

Integral po radialnoj koordinati r :

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^4} \int_0^\infty e^{-\frac{3r}{2a_0}} r^4 dr = \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^4} \int_0^\infty e^{\frac{r}{k}} r^4 dr; \quad k = -\frac{2a_0}{3} \quad (9.3.49)$$

određuje se višestrukim parcijalnim integraljenjem:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^4} \int_0^\infty e^{\frac{r}{k}} r^4 dr &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^4} \left\{ kr^4 e^{\frac{r}{k}} - 4k \left[kr^3 e^{\frac{r}{k}} - 3k \left(kr^2 e^{\frac{r}{k}} - 2k \left(kre^{\frac{r}{k}} - k^2 e^{\frac{r}{k}} \right) \right) \right] \right\} \Bigg|_0^\infty = \end{aligned} \quad (9.3.50)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \cdot \frac{1}{a_0^4} (4k)(3k)(2k)(k^2) = \frac{1}{\sqrt{6}} 24k^5 a_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} 24 \frac{2^5}{3^5} a_0 = 1,29 a_0.$$

Svi integrali u izrazu (9.3.50) koji predstavljaju proizvod funkcije r dignute na stepen $m > 0$ i eksponencijalne funkcije od r postaju jednaki nuli posle zamene granica integrala. Poslednji integral u izrazu (9.3.50), koji predstavlja proizvod konstante i eksponencijalne funkcije, određuje vrednost izraza (9.3.50). On je jednak vrednosti konstante ispred eksponencijalne funkcije kada se r zameni nulom.

Vrednosti integrala po uglovima θ i φ z -komponente momenta prelaza za $2p_z - 1s$, određuju se iz:

$$\frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cdot \frac{2}{3} \cdot 2\pi = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (9.3.51)$$

a za x -komponentu momenta prelaza za $2p_x - 1s$ iz izraza:

$$\frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (9.3.52)$$

dok je za y -komponentu momenta prelaza za $2p_y - 1s$ taj izraz:

$$\frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^{2\pi} \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \cdot \frac{3}{4} \cdot \pi = \frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (9.3.53)$$

Prema tome, tri komponente momenta prelaza imaju iste vrednosti integrala po uglovima θ i φ , pa su momenti prelaza međusobno jednaki, što potvrđuje činjenicu da su sve tri $2p$ orbitale ($2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$) međusobno ekvivalentne. Prema (9.3.45) kvadrat momenta prelaza je:

$$|p|^2 = 3 \cdot 1,29^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} a_0^2 = 1,66 a_0^2.$$

Da bi se odredila verovatnoća prelaza $A_{2,1}$ (odnosno vreme života τ) treba da se zna frekvencija zračenja. Ona se određuje iz izraza za energiju (9.1.63) koji je dobijen rešavanjem Šredingerove jednačine. Ovaj izraz identičan je jednačini (4.2.38) za energiju vodonikovog atoma prema Borovom modelu. Prelaz se vrši iz kvantnog stanja $n = 2$ na $n = 1$, ali, u skladu s pravilima izbora, sa $2p$ na $1s$ nivo. Energija (prelaza) zavisi samo od glavnog kvantnog broja. Prema tome, frekvencija je:

$$\nu = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{4\pi^2 m e^4}{2h^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (9.3.54)$$

Kada se u (9.3.54) zamene masa elektrona m , naelektisanje elektrona e , Plankova konstanta h i kvantni brojevi $n = 2$ i $m = 1$, dobija se da je frekvencija prelaza $\nu = 1,64 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Vrednost frekvencije, zajedno s kvadratom momenta prelaza, naelektisanjem elektrona e , Plankovom konstantnom h i brzinom svetlosti c , zamene se u izrazu za verovatnoću prelaza prema (9.3.39), posle čega se dobija rezultat za $A_{12} = 3,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, a za vreme boravka $\tau = 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

