

Физичка хемија 2

за студијски програм Хемичар (022Н1)

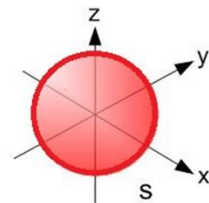
шк. 2019/2020

9. Атомске орбитале.
10. Спектроскопски прелази и изборна правила.
Радијална функција расподеле.

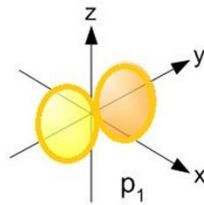
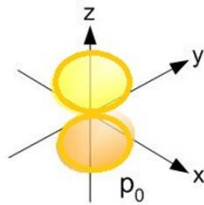
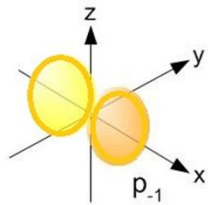
25. и 26. март 2020.

Др Гордана Ћирић-Марјановић, редовни професор

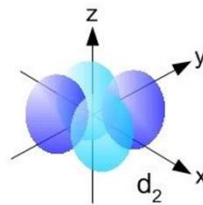
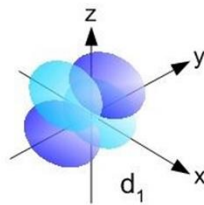
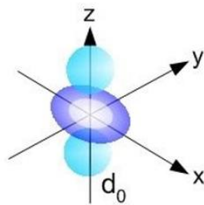
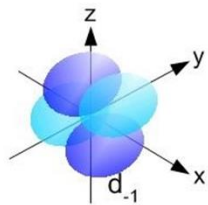
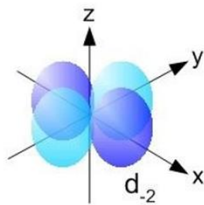
Atomske orbitale



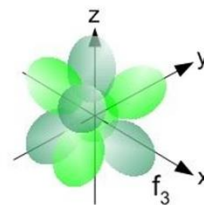
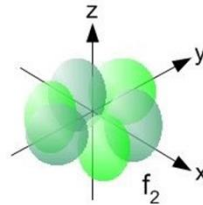
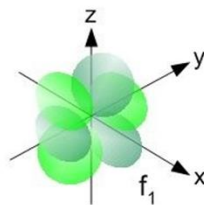
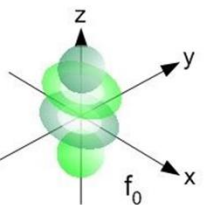
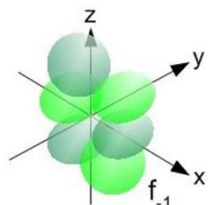
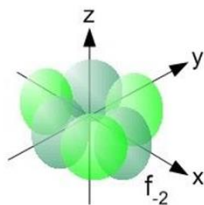
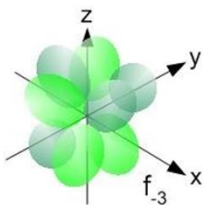
s orbitala



p orbitale



d orbitale



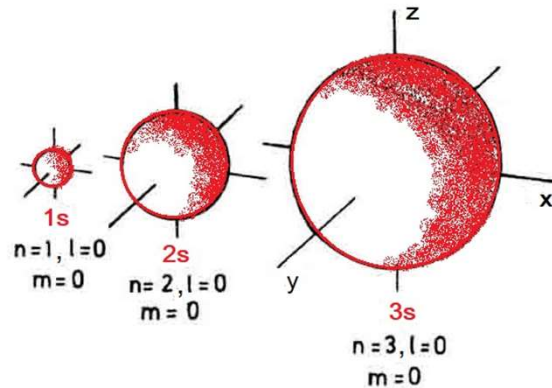
f orbitale



Atomske orbitale

s orbitale

Sve orbitale koje imaju orbitalni ugaoni moment jednak nuli, $l = 0$, nazivaju se **s orbitale**. Takođe, kod svih s orbitala je $m_l = 0$.



Sve **s orbitale** su **sferno simetrične**, tj. **ne pokazuju zavisnost od uglova θ i φ** (imaju istu vrednost u svim tačkama određenog radijusa r).

Ugaoni deo (po θ i φ) talasnih funkcija s orbitala jednak je samo faktorima normiranja.

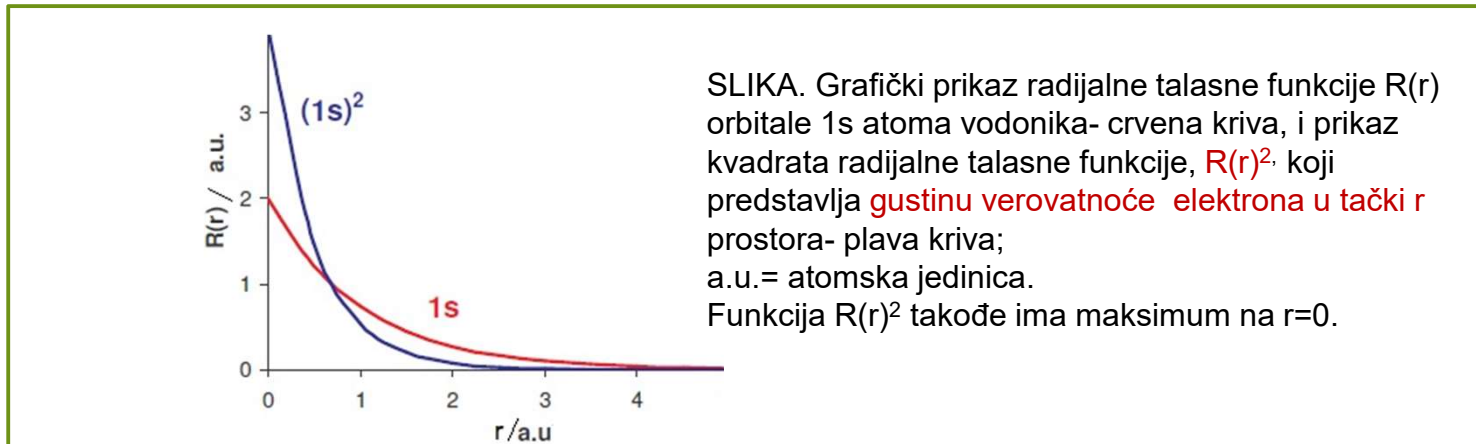
U slučaju **1s orbitale**, tj. Ψ_{100} , ugaoni delovi talasne funkcije su:

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

pa je 1s orbitala vodonika predstavljena izrazom:

$$\Psi_{100} = \Psi_{1s} = R_{1s} \Phi_{1s} \Theta_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Talasna funkcija Ψ_{100} (osnovnog stanja, **1s**) eksponencijalno opada sa rastojanjem od jezgra (slika niže), a ima **maksimalnu vrednost** od $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$ za $r = 0$ (na jezgru).



Gustina verovatnoće $|\Psi|^2$ srazmerna je verovatnoći nalaženja elektrona na bilo kom rastojanju r od jezgra u određenom pravcu. Možemo izračunati **gustinu verovatnoće** nalaženja **1s elektrona na jezgru** (tj. na $r = 0$). Pokazaće se da je to neki broj i da je maksimalna gustina verovatnoće nalaženja 1s elektrona na jezgru (primer ispod). Međutim, 1s orbitala se prostire i na rastojanjima r dalje od jezgra, tj. postoji verovatnoća nalaženja elektrona i dalje od jezgra.

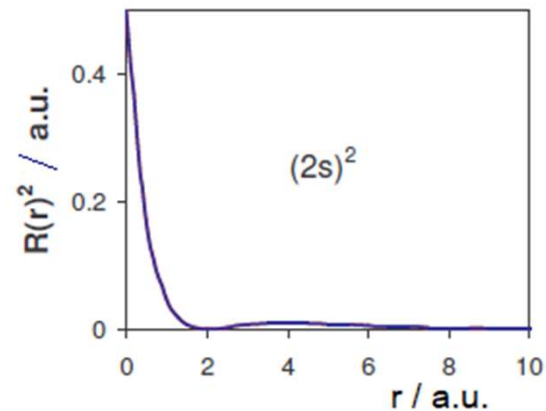
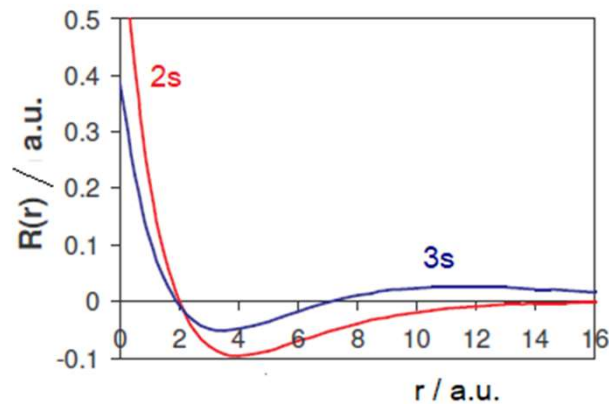
Primer: Naći izraz za gustinu verovatnoće nalaženja elektrona u osnovnom stanju atoma vodonika (1s). Naći kolika je gustina verovatnoće 1s elektrona na jezgru ($r=0$).

Rešenje: Osnovno stanje atoma H je 1s čija je talasna funkcija $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$

Kada kvadriramo dobija se $|\Psi_{1s}|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$

Dakle, dobija se funkcija koja opada eksponencijalno sa porastom r , sa maksimalnom vrednošću na jezgru. Za određeno r , $|\Psi_{1s}|^2$ je konstantno.

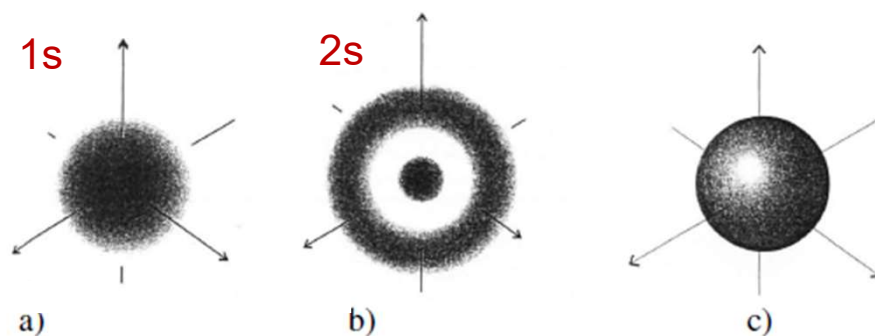
Za $r = 0$ dobija se $|\Psi_{1s}|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3}$ što iznosi $2,15 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$ jer je $a_0 = 52,9 \text{ pm}$



SLIKA. Grafički prikaz radijalne talasne funkcije $R(r)$ orbitala 2s i 3s atoma vodonika- levo, i prikaz kvadrata radijalne talasne funkcije, $R(r)^2$, za 2s orbitalu-desno.

Sa gornje slike vidi se da obe funkcije, $R(r)$ kao i $R(r)^2$, imaju maksimum na $r=0$ za 2s i 3s orbitale. Slično, i kod drugih s orbitala, $R(r)$ i $R(r)^2$ odnosno talasna funkcija Ψ i gustina verovatnoće nalaženja elektrona Ψ^2 imaju maksimum za $r=0$.

Za razliku od 1s orbitale, kod drugih s orbitala pojavljuju se i drugi maksimumi funkcija $R(r)^2$ odnosno Ψ^2 , osim maksimuma na $r=0$. Na primer za 2s orbitalu pored maksimuma za $r=0$ pojavljuje se i drugi maksimum na $r=4a_0$ (videti slike iznad i niže).



SLIKA. Prikaz a) 1s i b) 2s atomskih orbitala atoma vodonika i njemu sličnih jona preko njihovih elektronskih gustina, odnosno **gustina verovatnoće** $|\Psi|^2$, koje su srazmerne zatamnjenju, c) **granična površina s-orbitale**, na kojoj je verovatnoća nalaženja elektrona 90 %.

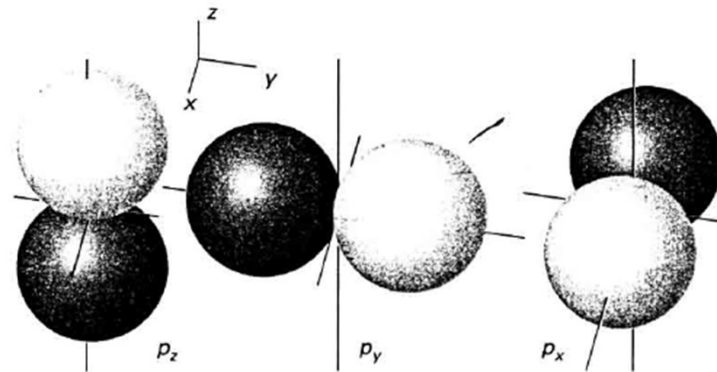
p orbitale

Kod **p orbitala** je **orbitalni kvantni broj $l=1$** , odnosno elektron ima orbitalni ugaoni moment intenziteta $\sqrt{l(l+1)} \hbar = \sqrt{2} \hbar$

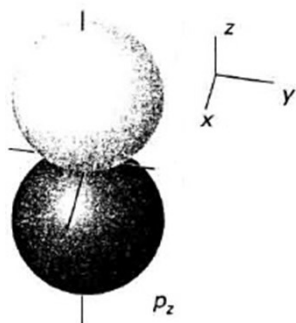
Ovaj moment utiče na oblik talasne funkcije u blizini jezgra, tako da je kod **p orbitala** (za razliku od s orbitala) vrednost talasne funkcije Ψ , kao i gustine verovatnoće nalaženja elektrona na jezgru $|\Psi|^2$ (u tačkama $r=0$) nula.

Tri p orbitale razlikuju se međusobno po vrednostima kvantnog broja m_l , jer za $l=1$ postoje tri vrednosti za m_l : $-1, 0$ i $+1$.

Na slici ispod prikazane su **granične površine** p-orbitala, tj. površine na kojima je verovatnoća nalaženja elektrona oko 90 %.



SLIKA. Granične površine p orbitala. Tamne i svetle oblasti označavaju regione suprotnog znaka talasne funkcije.



p_z orbitala

p_z orbitala je orbitala sa $m_l = 0$, usmerena duž z-ose.
 Za p_z orbitalu projekcija orbitalnog ugaonog momenta na z-osu je nula, dok je funkcija gustine verovatnoće nalaženja elektrona $|p_z|^2$ najveća duž z-ose.

Kao što se može videti sa slike, talasna funkcija p_z orbitale je nula svuda u xy ravni, gde je z = 0, i ova ravan se zove **čvorna ravan** orbitale; talasna funkcija menja znak idući sa jedne na drugu stranu ove ravni.

Talasna funkcija p_z orbitale ima opšti oblik

$$p_z = p_o = r \cos\theta f(r)$$

gde je f(r) funkcija samo od r.

Kako je u sfernim koordinatama $z = r \cos\theta$, ova talasna funkcija se može pisati i kao

$$p_z = z f(r)$$

Funkcija gustine verovatnoće $|p_z|^2$ je srazmerna $\cos^2\theta$, ima **maksimum za $\theta = 0$ i $\theta = \pi$** , odnosno **duž z-ose**.

Na primer, talasna funkcija 2p_z orbitale je $\Psi_{210} = 2p_z = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}} r \cos\theta e^{-Zr/2a_o} = r \cos\theta f(r)$

To je realna funkcija.

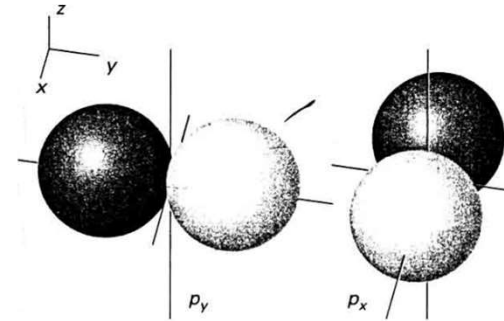
p_x i p_y orbitale

p_x orbitala je usmerena duž x-ose, a p_y orbitala duž y-ose.

Talasne funkcije za m_l = ± 1 su oblika

$$p_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} r \sin\theta e^{\pm i\varphi} f(r)$$

p₊₁ i p₋₁ su kompleksne funkcije, koje imaju projekciju ugaonog orbitalnog momenta na z osu.



Kvantno-mehanička teorema o talasnim funkcijama degenerisanog nivoa:

Ako su Ψ_1 i Ψ_2 rešenja Šredingerove jednačine za istu vrednost energije E, tj. pripadaju istom degenerisanom energijskom nivou, tada je i njihova linearna kombinacija $\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$ takođe rešenje Šredingerove jednačine (svojstvena funkcija hamiltonijana H) koje odgovara istoj energiji E.

Dokaz:

$$H \Psi_1 = E \Psi_1 \quad H \Psi_2 = E \Psi_2$$

$$H (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = c_1 H \Psi_1 + c_2 H \Psi_2 = c_1 E \Psi_1 + c_2 E \Psi_2 = E (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) = E \Psi$$

Ova teorema primenjuje se na talasne funkcije p₊₁ i p₋₁ (koje su degenerisane i kompleksne) kako bi se dobile **linearne kombinacije ovih funkcija koje su realne talasne funkcije**, a koje su pogodnije za vizuelno predstavljanje.

Definišu se linearne kombinacije: $p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}} (p_{+1} - p_{-1})$ i $p_y = \frac{i}{\sqrt{2}} (p_{+1} + p_{-1})$

koje, pomoću Ojlerovog obrasca $\cos\varphi + i \sin\varphi = e^{i\varphi}$ postaju realne

$$p_x = r \sin\theta \cos\varphi f(r) = x f(r)$$

$$p_y = r \sin\theta \sin\varphi f(r) = y f(r)$$

Orbitale p_x i p_y imaju iste vrednosti kvantnih brojeva n i l kao i funkcije p₊₁ i p₋₁. Linearne kombinacije p_x i p_y imaju ukupnu (neto) projekciju ugaonog momenta na z osu jednaku nuli. Linearne kombinacije p_x i p_y nemaju određenu vrednosti kvantnog broja m_l. **Oblici p_x, p_y i p_z orbitala su isti.**

d orbitale

Kod **d orbitala** **orbitalni ugaoni kvantni broj** ima vrednost **$l=2$** .

Kada je $n = 3$, l može biti 0, 1 i 2.

Za $l = 2$ a magnetni orbitalni kvantni broj m_l može imati vrednosti +2, +1, 0, -1, -2.

Tako, u ljusci $n=3$ ima **pet d orbitala koje imaju vrednosti $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ i $l=2$** .

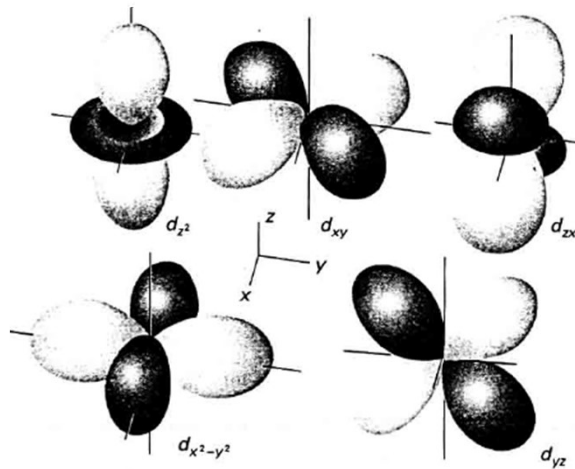
Kao i kod p orbitala, d orbitale sa suprotnim vrednostima m_l mogu da se kombinuju u linearne kombinacije koje su realne.

Granične površine d orbitala prikazane su na Slici ispod.

Realne kombinacije d orbitala imaju sledeće forme:

$$d_{xy} = xy f(r) \quad d_{yz} = yz f(r) \quad d_{xz} = xz f(r)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2} (x^2 - y^2) f(r) \quad d_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (3z^2 - r^2) f(r)$$



SLIKA. Granične površine d orbitala

Spektroskopski prelazi i izborna pravila

Prihvatljiva rešenja radijalne Šredingerove jednačine mogu se dobiti samo za cele vrednosti kvantnog broja n i vrednosti energije date izrazom

$$E = - \frac{\mu Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \text{gde je } n = 1, 2, 3, \dots$$

To su dozvoljene energije (energije stanja) vodonikovog atoma i njemu sličnih jona i određene su (kvantirane) glavnim kvantnim brojem n .

Kada elektron menja stanje prelazeći iz jedne orbitale sa kvantnim brojevima n_1, l_1 i m_{l1} u drugu orbitalu niže energije, sa kvantnim brojevima n_2, l_2 i m_{l2} , radi se o *kvantnom prelazu*.

Tada atom trpi promenu energije ΔE i oslobađa se viška energije u vidu fotona elektromagnetnog zračenja frekvencije ν , koja je data Borovim uslovom frekvencije $\nu = \Delta E/h$.

Elektron ne može prelaziti sa neke početne orbitale u bilo koju krajnju orbitalu, tj. nisu svi kvantni (spektroskopski) prelazi dozvoljeni. Pravila koja određuju koji su prelazi dopušteni a koji nisu dopušteni zovu se izborna (selekciona) pravila.

Izborna pravila za vodonik i njemu slične jone i spektralne serije atoma vodonika

Izborna pravila za vodonik i njemu slične jone kažu da su dozvoljeni oni kvantni prelazi za koje su promene kvantnih brojeva sledeće:

$$\begin{aligned}\Delta n & - \text{ bilo koji ceo broj} \\ \Delta l & = \pm 1 \\ \Delta m_l & = 0, \pm 1\end{aligned}$$

Primer

Elektron u atomu vodonika prelazi sa 4s orbitale u neku drugu, krajnju orbitalu, pri kvantnom prelazu. Za koje krajnje orbitale su kvantni prelazi dozvoljeni?

Odgovor

4s orbitala: $n=4, l=0$

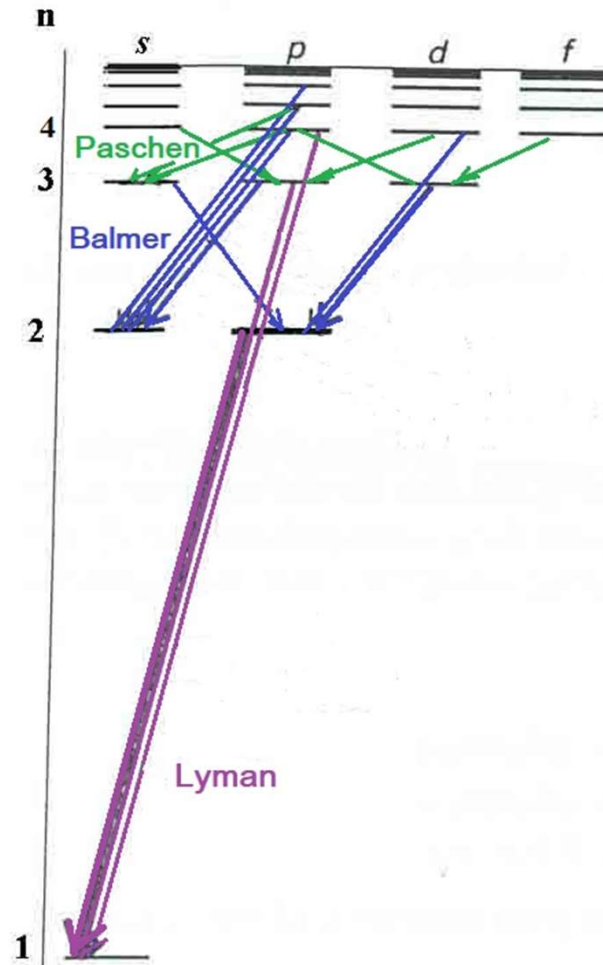
Da bi bio ispunjen uslov $\Delta l = \pm 1$ krajnja orbitala pri prelazu mora biti p orbitala, bilo kog kvantnog broja n , dakle samo neka np orbitala.

Dozvoljeni prelazi za atom vodonika prikazani su na slici na narednom slajdu.
To je tzv. **Grotrian-ov dijagram**.

Nastanak serija omogućen je selekcionim pravilom da Δn može biti bilo koji ceo broj.

Prelaz $2p \rightarrow 1s$ na primer objašnjava pojavu prve linije Lajmanove serije, prelaz $3p \rightarrow 2s$ prve linije Balmerove serije itd.

Možemo zaključiti sa Slike pošto su energijski nivoi $2s$ i $2p$ degenerisani, a takođe su degenerisani i nivoi $3s$, $3p$ i $3d$, da će se prelazi $3s \rightarrow 2p$, $3p \rightarrow 2s$ i $3d \rightarrow 2p$ registrovati u spektru kao jedna linija- to je prva linija Balmerove serije (H_α) (sa $n=3$ na $n=2$).



Dakle, zbog degeneracije nivoa, ukupan broj linija u seriji atoma vodonika, prema kvantnoj teoriji, ostaje isti kao u Borovoj teoriji. Kako su energije stanja između kojih se vrše prelazi iste kao u Borovoj teoriji, to su i položaji linija serije takođe isti kada se računaju po jednoj i drugoj teoriji. Međutim, nova kvantna teorija je omogućila objašnjenje fine strukture spektralnih linija i izračunavanje intenziteta linija

SLIKA. Grotrianov dijagram: dozvoljeni prelazi između nivoa atoma vodonika

Izborna pravila bazirana su na sledećoj kvantnohemijskoj postavci

Kvantni prelaz između stacionarnih stanja n i m (prelaz $n \rightarrow m$) je dozvoljen kada je dipolni moment prelaza \bar{p}_{mn} različit od nule, a zabranjen kada je on jednak nuli, gde je m označeno krajnje, a n početno stanje.

Dipolni moment prelaza \bar{p}_{mn} je vektor (koji ima svoje komponente u pravcu koordinatnih osa x , y i z) koji se definiše kao sledeći integral

$$\bar{p}_{mn} = \int \Psi_m^* \hat{p} \Psi_n dv$$

gde je \hat{p} je operator električnog dipolnog momenta.

Za *jednoelektronski atom* ovaj operator znači množenje sa $-e \bar{r}$

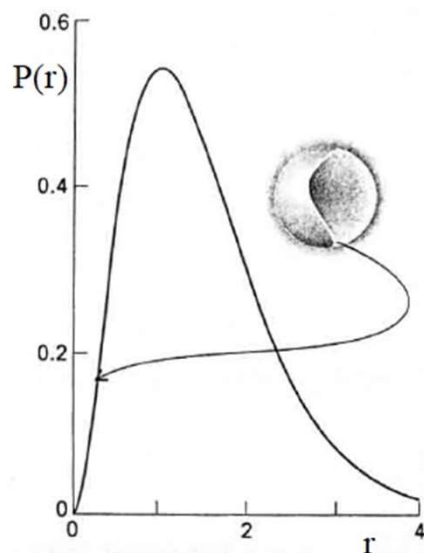
$$\hat{p} = -e \bar{r}, \text{ sa komponentama } p_x = -e x \quad p_y = -e y \quad p_z = -e z$$

Ψ_n i Ψ_m su talasne funkcije početnog i krajnjeg stanja između kojih se dešava kvantni prelaz.

Radijalna funkcija raspodele

Rayvijen je pristup kojim se izbegava prethodno opisani rezultat koji nema fizičkog smisla, da *talasne funkcije s-elektrona i njihovih kvadrata (gustina verovatnoće) pokazuju najveću vrednost na jezgru*.

Po tom pristupu razmatra se kolika je *verovatnoća nalaženja elektrona bilo gde u sfernoj ljusci debljine dr na rastojanju r od jezgra, nezavisno od pravca*. Ovu verovatnoću daje takozvana **radijalna funkcija raspodele $P(r)$** , videti sliku ispod.



SLIKA. Radijalna funkcija raspodele $P(r)$ daje verovatnoću nalaženja elektrona bilo gde u sfernoj ljusci na rastojanju r od jezgra.

Za 1s elektron vodonikovog atoma, $P(r)$ ima maksimum na rastojanju $r = a_0$.

Zapremina sferne ljuske je $dv = 4\pi r^2 dr$, pa je *verovatnoća* da se elektron nađe između unutrašnje i spoljne površine ljuske jednaka proizvodu gustine verovatnoće Ψ^2 na radijusu r i zapremine ljuske:

$$\Psi^2 4\pi r^2 dr$$

Ovaj izraz ima formu $P(r) dr$, gde je

$$P(r) = \Psi^2 4\pi r^2 = \text{radijalna funkcija raspodele (radijalna distribucionna funkcija)} \quad (1)$$

VAŽNO

Radialna funkcija raspodele $P(r)$ pomnožena sa dr daje verovatnoću nalaženja elektrona bilo gde u sfernoj ljusci debljine dr na rastojanju r od jezgra.

Izraz (1) važi samo za sferno simetrične orbitale. Za sve druge orbitale koristi se uopšteniji izraz

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \quad (2)$$

Primer

a) Naći **radijalnu funkciju raspodele** za $1s$ orbitalu vodonika i njemu sličnih jona i b) izračunati **koliki je najverovatniji radijus (rastojanje od jezgra) na kome će se naći elektron**, za ovu orbitalu u atomu vodonika, i jonima He^+ i Li^{2+} .

Rešenje

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

$$\text{Za vodonikov atom } P(r) = \Psi^2 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\text{a za vodoniku slične jone } P(r) = \frac{4 Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2rZ}{a_0}}$$

VAŽNO

Iz poslednjeg izraza možemo zaključiti da je $P(0)=0$. Dakle, za razliku od talasnih funkcija s -elektrona i njihovih kvadrata (gustina verovatnoće) koje pokazuju najveću vrednost na jezgru, **radijalna funkcija raspodele $P(r)$ ima vrednost nula na jezgru**. **Maksimum funkcije $P(r)$ definiše rastojanje od jezgra na kome je najveća verovatnoća nalaženja elektrona**. Ovo rastojanje zove se **najverovatniji radijus**.

- b) Najverovatniji radijus (označimo ga sa r^*) na kome će se naći elektron u orbitali određujemo tako što nalazimo maksimum funkcije $P(r)$, odnosno rešavamo $dP/dr = 0$

$$P(r) = \frac{4 Z^3}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2rZ}{a_0}}$$

$$\frac{dP}{dr} = \frac{4 Z^3}{a_0^3} \left(2r e^{-\frac{2rZ}{a_0}} - r^2 \frac{2Z}{a_0} e^{-\frac{2rZ}{a_0}} \right) = 0$$

$$r e^{-\frac{2rZ}{a_0}} - r^2 \frac{2Z}{a_0} e^{-\frac{2rZ}{a_0}} = 0$$

$$e^{-\frac{2rZ}{a_0}} \left(2r - r^2 \frac{2Z}{a_0} \right) = 0$$

$$\left(2r - r^2 \frac{2Z}{a_0} \right) = 0$$

$$2r = r^2 \frac{2Z}{a_0}$$

$$1 = r^* \frac{Z}{a_0}$$

$$r^* = \frac{a_0}{Z}$$

Za atom H dobija se najverovatniji radijus $r^* = a_0 = 52,9 \text{ pm}$ (poluprečnik prve Borove orbite za $n=1$)

za He^+ jon $r^* = a_0 / 2 = 26,5 \text{ pm}$,

a za Li^{2+} jon $r^* = a_0 / 3 = 17,6 \text{ pm}$

Primećujemo, sa porastom naelektrisanja jezgra najverovatniji radijus nalaženja elektrona r^* opada.