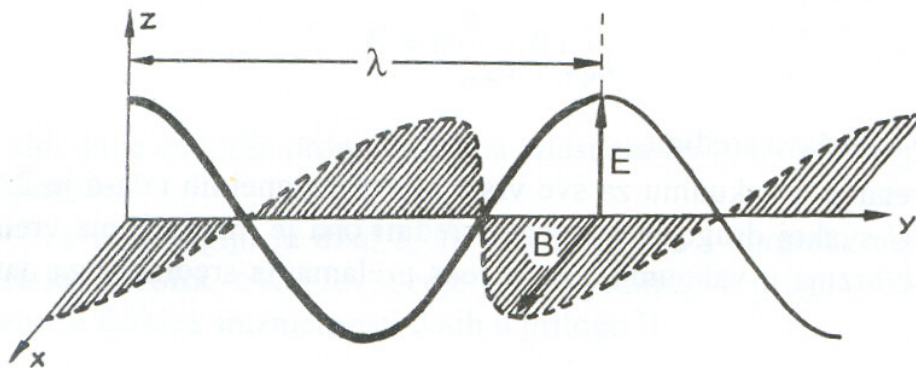


Elektromagnetni spektar

Prema Maxwell-ovoj teoriji svako **zračenje** može se predstaviti transverzalnim **elektromagnetnim talasom** koji se sastoji od oscilujućeg vektora električnog polja \vec{E} i oscilujućeg vektora magnetnog polja \vec{B} . Ovi vektori su međusobno normalni i osciluju normalno na pravac prostiranja talasa. Oscilacije oba polja su **sinusoide**. Prikazani talas je **linearno polarizovan**, što znači da vektori \vec{E} i \vec{B} ne menjaju pravac u toku oscilovanja. Prirodna Sunčeva svetlost na primer nije polarizovana, tj. vektori \vec{E} i \vec{B} osciluju u svim mogućim pravcima.



Slika 1. Elektromagnetni talas

Osnovne karakteristike elektromagnetnog talasa su **frekvencija ν** i **talasna dužina λ** .

Talasna dužina λ je rastojanje koje pređe talas u toku jedne oscilacije. Uobičajene jedinice za talasnu dužinu su **nm** i **μm** .

Frekvencija ν je broj oscilacija u jedinici vremena, a njena jedinica je **herc, Hz** ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$).

$$c = \lambda \nu$$

c = brzina prostiranja talasa, koja u vakuumu za sve vrste talasa ima vrednost **$2,9979 \times 10^8 \text{ m/s}$** .

Frekvencija ne zavisi, a brzina prostiranja talasa i talasna dužina zavise od sredine kroz koju se EM talas prostire.

Brzina prostiranja talasa u nekoj homogenoj sredini koja nije vakuum je:

$$c_q = \frac{c}{n_q}$$

gde je n_q = indeks prelamanja sredine q, za datu talasnu dužinu.

$$\lambda_q \nu = c_q$$

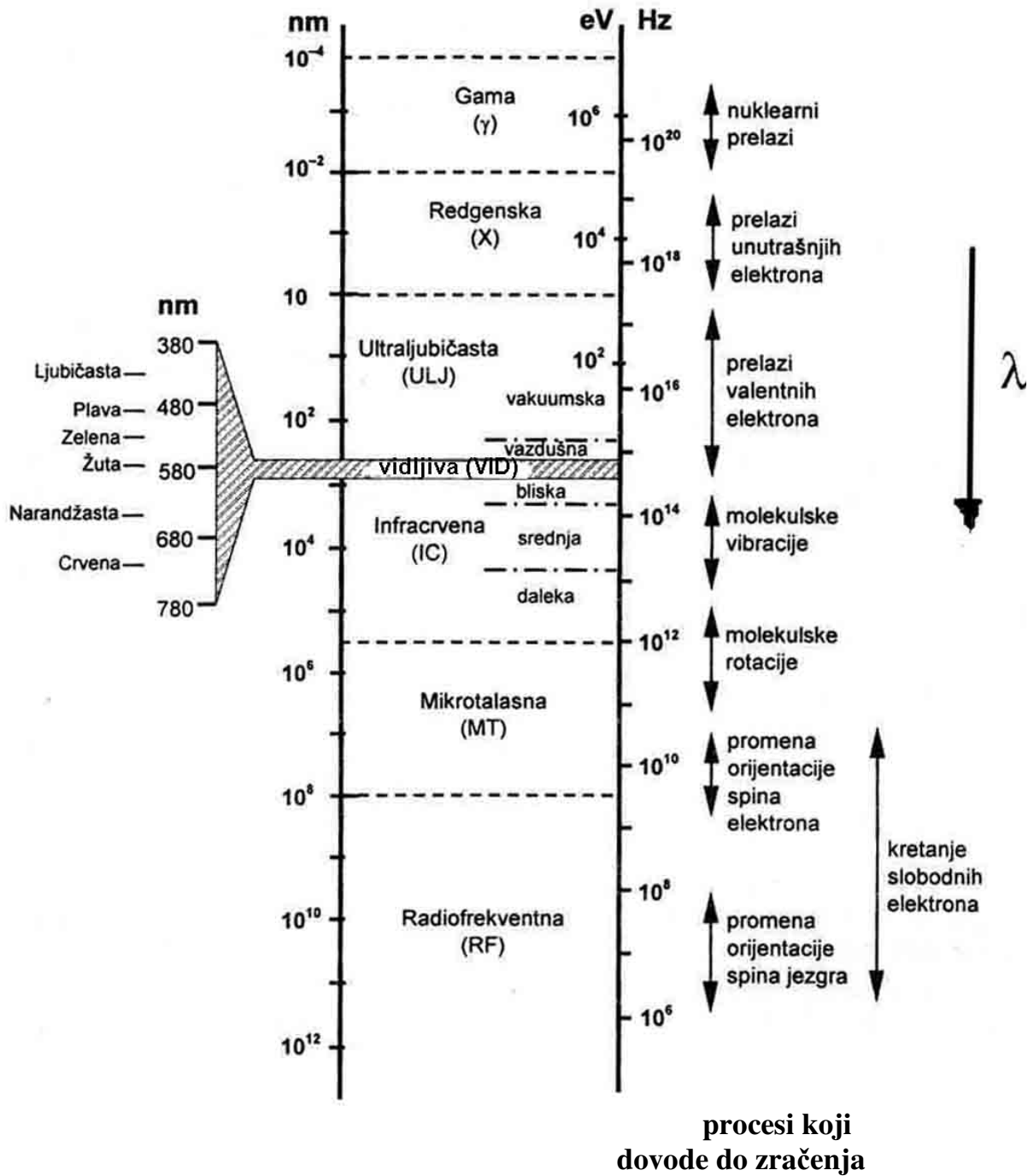
Talasni broj $\tilde{\nu}$ je recipročna vrednost talasne dužine u vakuumu. Njegova uobičajena jedinica je cm^{-1} .

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

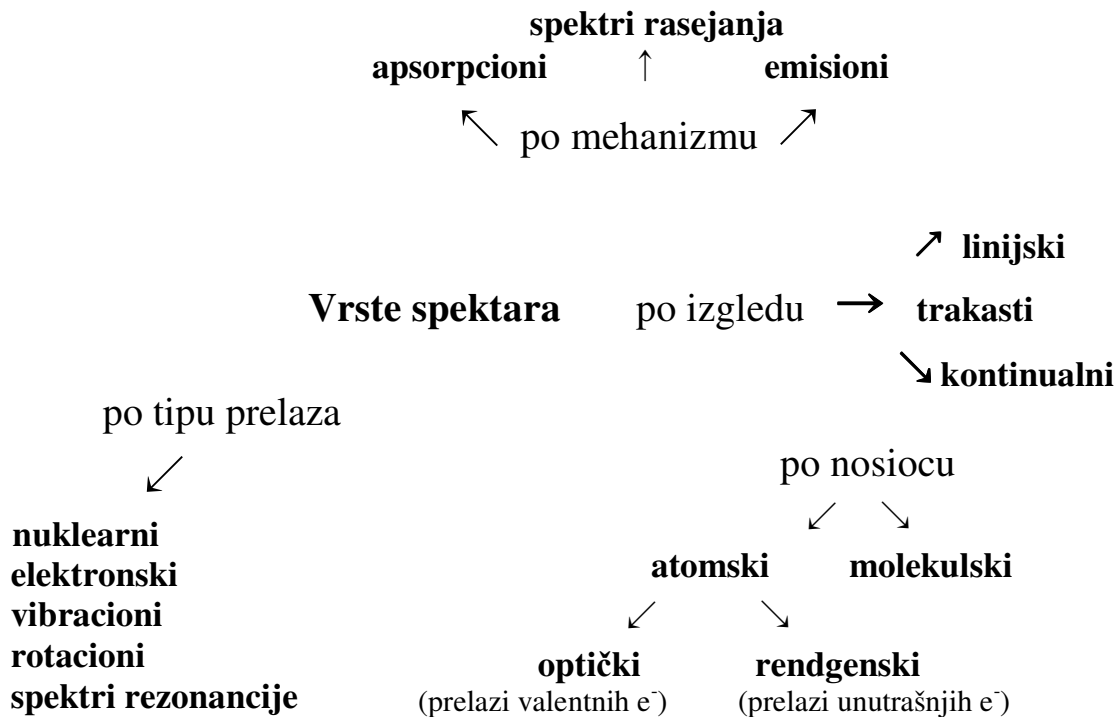
Celokupno elektromagnetno zračenje, uređeno po talasnim dužinama (frekvencijama, energijama), zovemo **elektromagnetni spektar**.

Zračenja se razlikuju po **energijama i načinu nastajanja**. U **spektroskopiji** se ispituje ono zračenje koje nastaje kao rezultat promene energije atoma ili molekula, usled promena njihovih unutrašnjih kretanja. **Spektroskopija** je jedna od glavnih *eksperimentalnih metoda* određivanja strukture atoma i molekula kojom se detektuje i analizira elektromagnetno zračenje koje atomi apsorbuju ili emituju.

OBLASTI ELEKTROMAGNETNOG SPEKTRA



Slika 2. Oblasti elektromagnetnog spektra i procesi koji dovode do zračenja



Slika 3. Vrste spektara.

Atomski spektri su po tipu prelaza *elektronski*. Ako nastaju promenom energije atoma usled prelaza valentnih elektrona, oni su **optički**, a ukoliko se radi o prelazima unutrašnjih elektrona atomski spektri zovu se **rendgenski**.

Optičke spektre daju *slobodni atomi usijanih gasova ili para u neutralnom ili jonizovanom stanju, koji se nalaze na srednjim ili niskim pritiscima*. Po mehanizmu nastajanja ovi spektri mogu biti **emisioni** i **apsorpcioni**. Po makroskopskom izgledu oni su **linijski**. S obzirom na to da su položaji (talasne dužine) ovih linija karakteristične za atome pojedinih elemenata od kojih potiču, oni se zovu **karakteristični**.

Za razliku od karakterističnih spektara, postoje i tzv. **kontinualni spektri**, koje daju elementi *u tečnom ili čvrstom stanju*. U njima su zastupljene sve talasne dužine određenog šireg područja koje prelaze jedna u drugu. Oni zavise od temperature, a ne od vrste atoma. Dakle, oni nisu karakteristični.

Rendgenske spektre daju atomi *u slobodnom ili vezanom stanju*. Ovi spektri sadrže manji broj linija **karakterističnih** talasnih dužina u odnosu na optičke spektre. Ove linije se dobijaju samo **u emisiji**. Postoje i **apsorpcioni** rendgenski spektri koji su u najvećem broju slučajeva **kontinualni**.

Molekulski spektri nastaju kao posledica promena unutrašnjih kretanja molekula (vibracija, rotacija), kakve ne poseduju atomi. Stoga molekuli daju više vrsta spektara (elektronske, rotacione, vibracione) koji se međusobno razlikuju i po makroskopskom izgledu i po oblastima elektromagnetnog spektra kojima pripadaju. Molekulski spektri su **karakteristični** spektri.

Zračenje crnog tela

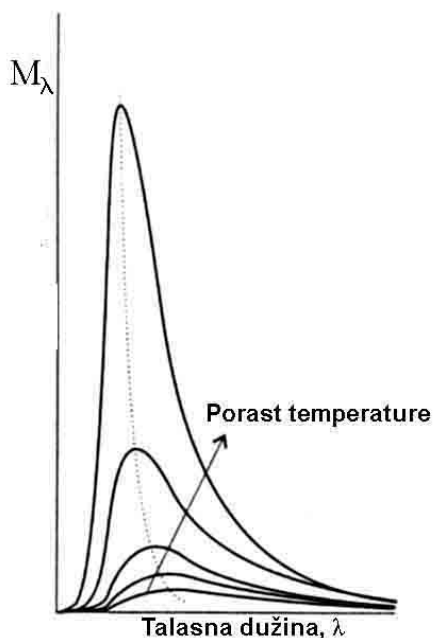
Klasična fizika (Isaac Newton, 17. vek)

1. predviđa preciznu putanju za čestice, sa precizno definisanim položajem i momentom impulsa čestice u bilo kom trenutku i
2. podrazumeva da sistemi pri rotacionom, vibracionom ili translacionom kretanju mogu preuzimati bilo koje vrednosti energije prostim kontrolisanjem sila koje se primenjuju na njih.

Koncept klasične fizike pokazao se neuspešan u objašnjavanju nekih pojava (eksperimenata) vezanih za prenose vrlo malih količina energije i objekte vrlo malih masa. Na primer, ona nije mogla objasniti rezultate u vezi zračenja crnog tela niti atomske i molekulske spektre. Pomenuti fenomeni mogli su biti objašnjeni ako se pretpostavi da sistemi mogu upijati energiju samo u diskretnim količinama (tačno definisanim »porcijama«). Ovu pretpostavku dao je nemački fizičar Max Planck.

Zagrejana čvrsta tela emituju elektromagnetno zračenje u kome su zastupljene sve talasne dužine, ali sa različitim intenzitetom. Takođe, ova tela mogu i da apsorbuju zračenje. Sistem apsorpcijom zračenja prima, a emisijom gubi energiju. Kada je gubitak energije zračenjem mali u odnosu na ukupnu energiju tela, temperatura tela se smanjuje sporo, pa se zračenje može smatrati ravnotežnim. Dalja razmatranja odnosiće se na ravnotežno zračenje.

Primer: Zagrejana gvozdna šipka sjaji crveno, a kada nastavimo sa daljim zagrevanjem dobija se belo usijanje. Znači, sa porastom temperature udeo kratkotalasne plave svetlosti u ukupnom zračenju koja se izračuje raste. Za svaku temperaturu postoji određena spektralna raspodela zračenja.



Šta se zapaža sa Slike 4.?

Sa porastom temperature, maksimumi krivih zavisnosti spektralne ekscitacije M_λ od talasne dužine pomeraju se ka kraćim talasnim dužinama. Na nižim temperaturama telo emituje pretežno infracrveno zračenje (većih talasnih dužina), a sa porastom T u ukupnoj raspodeli raste udeo zračenja kraćih talasnih dužina.

Ukupna gustina energije ε jednaka je površini ispod određene krive, koja je dobivena za određenu temperaturu. Ukupna gustina energije ε raste sa porastom temperature proporcionalno T^4 .

*Napomena: umesto M_λ na apscisi može biti prikazana **raspodela gustine energije ρ** koja je definisana u daljem tekstu.

Slika 4. Eksperimentalno dobivena zavisnost spektralne ekscitacije M_λ crnog tela od talasne dužine, na različitim temperaturama.

Definišimo *apsorbovanu gustinu fluksa* Φ'_λ kao apsorbovanu energiju u okolini talasne dužine λ u jedinici vremena, po jedinici površine tela.

Upadnu gustinu fluksa označimo sa Φ_λ (energiju u okolini talasne dužine λ koja pada na telo u jedinici vremena, podeljenu sa površinom tog tela).

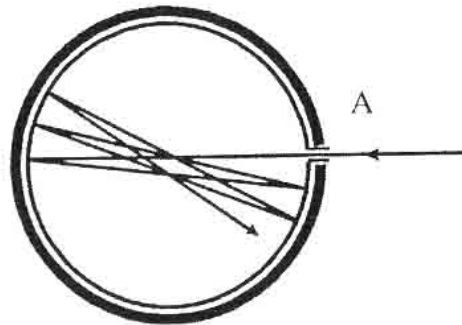
Odnos Φ'_λ i Φ_λ predstavlja *spektralnu apsorpciju*, A_λ (ili *spektralnu apsorpcionu sposobnost*):

$$A_\lambda = \frac{\Phi'_\lambda}{\Phi_\lambda}$$

A_λ je neimenovan broj, koji **za realna tela** zavisi od talasne dužine i uvek je **manji od 1**.

Crno telo je telo koje apsorbuje u potpunosti zračenje koje padne na njega, tj. za njega je $A_\lambda = 1$ za svako λ .

U praksi, dobar model crnog tela predstavlja ravnomerno zagrejana šupljina koja se održava na stalnoj temperaturi.



Slika 5. Šupljina kao crno telo: zrak ulazi kroz mali otvor, i može izaći iz šupline tek nakon niza refleksija (odbijanja)

Ako se pri jednoj refleksiji odbije k -ti deo fluksa, posle n refleksija odbijen je k^n -ti deo prvobitnog fluksa. Pošto je $k < 1$, za dovoljno veliki broj refleksija k^n je približno nula. To znači da je apsorpciona sposobnost bliska 1 za svaku talasnu dužinu.

Ekscitancija M_λ (ili *spektralna emisiona sposobnost*) (Wm^{-2}) je snaga (tj. energija po jedinici vremena) ($W=Js^{-1}$) koju emituje telo sa jedinice površine u okolini neke talasne dužine λ .

1. Kirhofov zakon: odnos M_λ i A_λ ne zavisi od prirode tela i potpuno je određen spektralnom raspodelom zračenja na određenoj temperaturi

$$\frac{M_\lambda}{A_\lambda} = f(T, \lambda)$$

Za crno telo $A_\lambda = 1$, pa sledi $M_\lambda = f(T, \lambda)$, tj. spektralna ekscitancija crnog tela je jedinstvena funkcija temperature i talasne dužine.

Napomena: U prirodi ne postoji telo sa osobinama koje potpuno odgovaraju crnom telu. Na primer, telo prekriveno slojem čađi ima $A_\lambda = 1$ samo u ograničenoj oblasti talasnih dužina.

2. Vinov zakon pomeranja: $T \lambda_{\max} = \frac{1}{5} c_2$

$c_2 = 1,44 \text{ cm K}$

λ_{\max} = talasna dužina koja odgovara maksimumu raspodele na temperaturi T .

Ukupna gustina energije ε = ukupna energija elektromagnetnog zračenja u nekom regionu podeljena sa zapreminom V tog regiona, $\varepsilon = E/V$, tj. to je energija koju emituje jedinična zapremina crnog tela.

Ako je $d\varepsilon$ = **gustina energije u opsegu talasnih dužina $d\lambda$** , možemo napisati Rejli-Džinsov zakon.

3. Rejli-Džins-ov zakon glasi:

$$d\varepsilon = \rho d\lambda$$

$$\rho = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

gde je ρ = konstanta proporcionalnosti (za dato λ) između $d\lambda$ i gustine energije $d\varepsilon$ u tom rangu talasnih dužina (jedinica za ρ je J/m^4).

Lord Rayleigh je smatrao elektromagnetno polje skupom oscilatora **svih mogućih frekvencija odnosno energija (stanovište klasične fizike)**. Izračunao je srednju vrednost energije svakog oscilatora da iznosi kT .

k = Bolcmanova konstanta = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Rejli-Džins-ov zakon je dobro opisivao eksperimentalnu raspodelu gustine energije (tj. zavisnost M_λ od λ , sa Slike 4.) samo za velike talasne dužine, dok je za kraće talasne dužine bio neuspešan.

Ukupna gustina energije ε (koja odgovara površini ispod neke krive sa Slike 4, za datu temperaturu) može da se napiše kao:

$$\varepsilon = \int_0^{\infty} \rho d\lambda$$

4. Štefan-Bolcman-ov zakon $\varepsilon = aT^4$

gustina energije elektromagnetnog zračenja raste sa porastom temperature proporcionalno T^4 . Ovaj zakon objašnjava porast ukupne površine ispod krive raspodele gustine energije sa porastom temperature.

Ovaj zakon može se pisati i u formi $M = \sigma T^4$
 σ = Štefan-Bolcman-ova konstanta = $5,67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$

$$M = \int M_\lambda d\lambda$$

5. Max Plank je razrešio problem raspodele energije u spektru zračenja crnog tela uvodeći 1900. godine pretpostavku:

suprotno stanovištu klasične fizike



Energija E harmonijskog oscilatora koji osciluje frekvencijom ν je diskretna veličina (ne može imati proizvoljne vrednosti) i izražava se kao celobrojni umnožak najmanje količine energije $E_0 = h\nu$:

$$E_0 = h\nu = \text{kvant energije}$$

$$E = nE_0 = nh\nu$$

h = Plankova konstanta = $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

n = ceo broj = 0,1,2,...

Energije oscilatora dakle mogu imati vrednosti: $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,..... (to su tzv. dozvoljene vrednosti energije)

Na osnovu te pretpostavke Plank je izveo zakon koji zovemo **Plankov zakon zračenja**, koji je u potpunoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima u vezi raspodele energije zračenja crnog tela.

$$d\varepsilon = \rho d\lambda$$

Plankov zakon zračenja (Plankova raspodela):

$$\rho = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

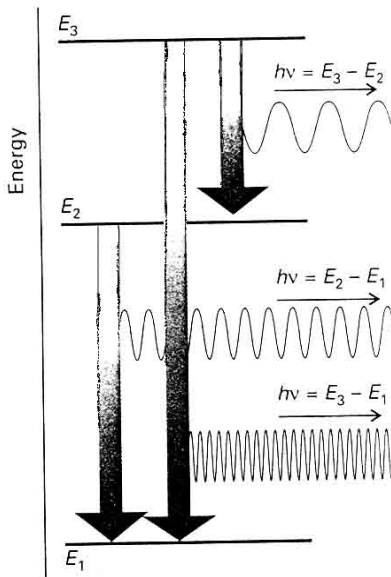
Ovaj zakon opisuje eksperimentalnu krivu raspodele gustine energije crnog tela (sa Slike 4) veoma dobro, za sve vrednosti λ . Iz Plankove jednačine, kao granični slučajevi, mogu se izvesti Rejli-Džinsova i Vinova jednačina.

Očigledan dokaz da je energija kvantirana jesu **atomski i molekulski spektri**. Osobina kako atomskih tako i molekulskih spektara jeste da se zračenje emituje ili apsorbuje na diskretnim vrednostima frekvencija (tj. linije spektra pojavljuju se na diskretnim vrednostima frekvencija). Ovo se može objasniti time da je energija atoma ili molekula takođe ograničena na diskretne vrednosti, tako da se onda energija može oslobađati ili apsorbovati samo u diskretnim porcijama (Slika 6).

Nastanak spektralne linije objašnjava se time da atom ili molekul emituje **kvant energije $h\nu$** pri prelazu između energetske nivoa diskretnih vrednosti energije.

Tako, ako se energija atoma smanjuje za $\Delta E = E_2 - E_1$ tada on emituje zračenje frekvencije

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \text{ i linija se pojavljuje u spektru .}$$



Slika 6.

Kada je energetska promena veća, emituje se zračenje veće frekvencije, i obrnuto (vidi Sliku 6). Drugim rečima, posledica postojanja diskretnih vrednosti energija u atomu ili molekulu jeste da se energija može apsorbovati ili emitovati takođe samo u diskretnim količinama, što objašnjava pojavu spektra.

LITERATURA

1. Ankica Antić-Jovanović, Atomska spektroskopija-spektrohemijski aspekt, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 1999.
2. P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Press; Oxford, Melburn, Tokyo, 1998.

≈≈≈Talasno-čestični dualizam ☺ ☹ ☺ ☹

Izvesni eksperimenti pokazali su da **elektromagnetno zračenje** (koje klasična fizika tretira kao talase) pokazuje karakteristike **čestica**.

Drugi eksperimenti su pokazali da **čestice** (npr. elektron, koji je prema klasičnoj fizici čestica) pokazuju karakteristike **talasa**.

(a) Čestični karakter elektromagnetnog zračenja

Prema Planku **elektromagnetno zračenje frekvencije ν** može posedovati **samo energije 0, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$,....** To možemo shvatiti kao da se ono sastoji od 0, 1, 2, 3,...čestica, od kojih svaka ima energiju **$h\nu$** .

Ove čestice elektromagnetnog zračenja nazivaju se **fotoni**.

(Dakle, možemo reći foton umesto kvant)

Zadatak 1. – Proračun broja fotona

Izračunati broj fotona emitovanih žutom lampom snage 100 W u vremenu od 1s. Uzeti da je talasna dužina žute svetlosti 560 nm.

Rešenje

Svaki foton ima energiju $h\nu$. Traženi broj fotona N ima ukupnu energiju $E = N h\nu$ koja je povezana sa datom snagom P relacijom $P = E/t$, gde je t vreme. Jedinica za snagu 1W (1 vat) jednaka je $W = J/s$ Takođe, treba da znamo i vezu talasne dužine λ i frekvencije ν , $\nu = c/\lambda$.

Tako, traženi broj fotona dobijamo na sledeći način:

$$N = \frac{E}{h\nu} = \frac{P t}{h\nu} = \frac{P t}{h \frac{c}{\lambda}} = \frac{100 J s^{-1} \times 1 s \times 560 \times 10^{-9} m}{6,62 \times 10^{-34} J s \times 2,998 \times 10^8 m s^{-1}} = 2,8 \times 10^{20} \text{ fotona.}$$

Potvrda čestičnog karaktera elektromagnetnog zračenja jesu **diskretni spektri atoma i molekula**, čiji se nastanak objašnjava time da atom ili molekul **proizvodi foton energije $h\nu$ kada gubi energiju ΔE , pri čemu je $\Delta E = h\nu$** (podsetimo se slike 6. sa prethodnog

predavanja). Jednoj određenoj liniji u spektru odgovara frekvencija emitovanog fotona $\nu = \Delta E/h$, odnosno **talasni broj** $\tilde{\nu} = \Delta E/hc$.

Dalja evidencija čestičnog karaktera zračenja su merenja energija elektrona nastalih u **fotolektričnom efektu**, kojeg ćemo sada ukratko objasniti. Ovaj efekat predstavlja izbacivanje elektrona iz metala kada su oni izloženi ultraljubičastom zračenju.

Ekperimentalne karakteristike fotolektričnog efekta su sledeće:

1. Nema izbacivanja elektrona (bez obzira na intenzitet upadnog zračenja) sve dok frekvencija upadnog zračenja ne dostigne kritičnu (graničnu) vrednost, koja je karakteristika datog metala.

2. Kinetička energija izbačenih elektrona linearno raste sa frekvencijom upadnog zračenja, ali ne zavisi od intenziteta zračenja.

3. Čak i pri niskim intenzitetima upadnog zračenja, elektroni se izbacuju, ako je frekvencija upadnog zračenja iznad kritične frekvencije.

Ova zapažanja dovela su do zaključka da se **elektron izbacuje nakon sudara sa česticom-projektilom**, koja nosi dovoljno energije da izbaci elektron iz metala. Ako pretpostavimo da je **projektil zapravo foton energije $h\nu$** , gde je ν frekvencija zračenja, onda se prema zakonu o održanju energije dobija sledeća **jednačina fotoefekta**:

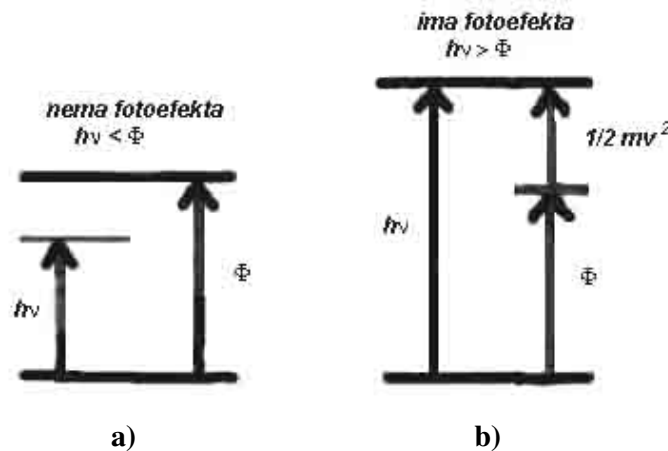
$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + \Phi \quad (1)$$

gde je Φ karakteristika metala koja se zove **izlazni rad**; to je minimalna energija potrebna da se elektron izbaci sa metala u beskonačnost. Jednačina (1) je **Ajnštajnova jednačina fotoefekta**.

Za $h\nu < \Phi$ **nema fotolektričnog efekta**. Iz gornje jednačine vidi se da kinetička energija izbačenog elektrona, $\frac{1}{2}(mv^2)$ raste linearno sa frekvencijom.

Iz uslova $h\nu = \Phi$ dobija se **granična frekvencija fotoefekta**, pri kojoj fotoefekat još nije moguć, jer je kinetička energija emitovanih elektrona nula.

Kada se foton sudari sa elektronom, on mu predaje **svu svoju energiju $h\nu$** . Tako, fotoefekat se javlja i kada su mali intenziteti upadnog zračenja (mali broj fotona), ukoliko upadni fotoni imaju dovoljno energije.

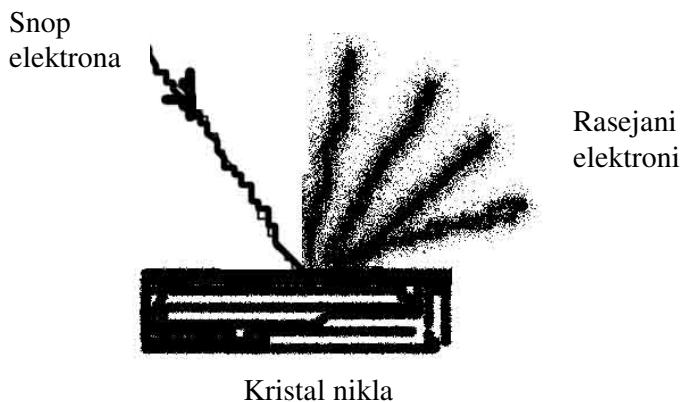


Slika 1. Fotoefekat: a) energija upadnog fotona nije dovoljna da izbaci elektron iz metala $h\nu < \Phi$ (b) energija fotona $h\nu$ je veća od one (Φ) koja je potrebna za izbacivanje elektrona, $h\nu > \Phi$, ovaj višak energije predstavlja kinetičku energiju elektrona koji izleće.

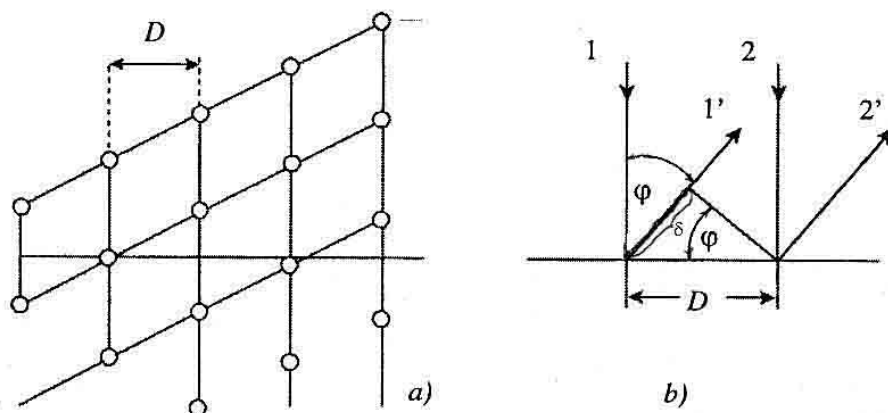
(b) Talasna priroda čestica

Davisson-Germer-ov ogled (1925), koji je pokazao **difrakciju (rasejavanje) elektrona na kristalu nikla**, otvorio je nov pogled na materiju i zračenje, tj. doveo je do zaključka da **čestice imaju osobine talasa**. Ogled je bio kasnije ponavljan i sa drugim česticama i pokazalo se i tada da čestice imaju svojstva talasa.

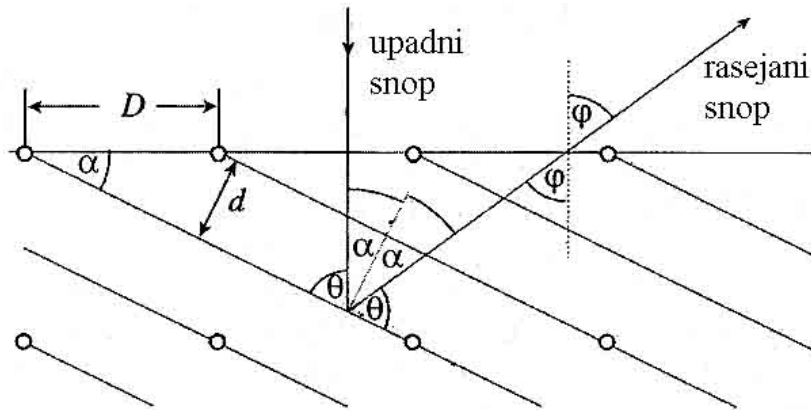
Difrakcija je karakteristična osobina talasa. U zavisnosti od toga da li je interferencija talasa **konstruktivna** ili **destruktivna**, kao rezultat dobijaju se regioni pojačanog ili smanjenog intenziteta (maksimuma i minimuma).



Slika 2. Davisson-Germer-ov eksperiment rasejanja elektrona na kristalu nikla. Difraktovani elektroni pokazuju varijacije intenziteta karakteristične za eksperimente sa talasima u kojima talasi interferiraju konstruktivno i destruktivno u različitim pravcima.



Slika 3. Rasejavanje elektrona sa nikla a) površina kristala b) uslov konstruktivne interferencije



Slika 4. Refleksija elektronskih talasa sa paralelnih ravni kristala koje zaklapaju ugao α sa površinom kristala.

Najpre ćemo smatrati da se elektroni difraktuju samo sa površine kristala, Slika 3 a). Tada, po analogiji sa Bragovom relacijom, do konstruktivne interferencije (elektronskih) talasa dolazi kada je **razlika puteva dva talasa δ jednaka celobrojnomo umnošku talasnih dužina**, tj.

$$\delta = n\lambda$$

Sa slike 3 a) vidi se da je

$$\delta = D \sin\varphi$$

gde **D** predstavlja rastojanje između dva susedna atoma na površini kristala, u ravni normalnoj na ravan upadnog i difraktovanog snopa, vidi Sliku 3 i Sliku 4, a ugao φ je ugao rasejavanja. Dakle uslov za konstruktivnu interferenciju je

$$n\lambda = D \sin\varphi$$

Ovako pojednostavljeno razmatranje, koje uzima u obzir rasejanje samo sa atoma na površini kristala, nije moglo u potpunosti da objasni rezultate Davisson-Germer-ovog eksperimenta. Treba razmotriti i difrakciju sa atoma koji leže u dubini kristala (Slika 4.). Elektroni padaju normalno na površinu kristala, rasejavaju se pod uglom φ . Prikazane su zamišljene slojne (mrežne) ravni kristala, sa kojih se upadni elektroni reflektuju. Ove ravni zaklapaju ugao α sa površinom kristala i normalne su na ravan crteža. Difrakciju u ovom slučaju možemo shvatiti kao refleksiju elektrona sa ovih slojnih ravni. Može se zaključiti da su uglovi α i φ povezani relacijom

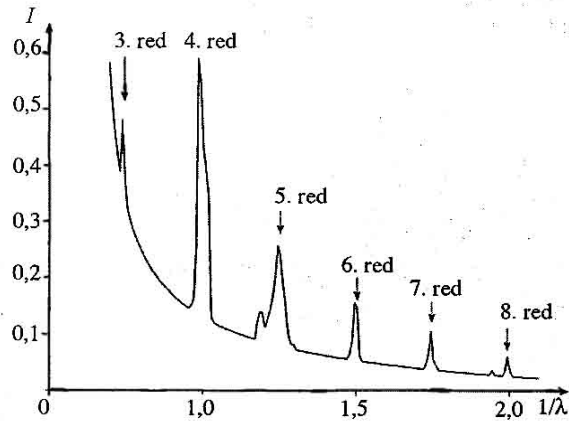
$$2\alpha = \varphi$$

i može se dokazati da se uslov za difrakciju $n\lambda = D \sin\varphi$ dobija i kada se rasejanje razmatra po dubini (zapremini) kristala. Međutim, za difrakciju po zapremini kristala postoji i dodatni uslov za nastajanje difrakcionog maksimuma, a to je **da ravni pod uglom α u odnosu na površinu kristala imaju dovoljan broj atoma po jedinici površine**. Dva uslova za konstruktivnu interferenciju mogu se napisati na sledeći način

$$n\lambda = D \sin\varphi = D \sin 2\alpha \quad (2)$$

Ako se intenzitet snopa rasejanog pod konstantnim uglom φ meri u funkciji talasne dužine elektrona dobija se serija difrakcionih maksimuma. Svaki maksimum odgovara

jednoj vrednosti celobrojnog faktora n (Slika 5). Talasna dužina elektrona izračunavana je iz De Broglijeve jednačine, znajući da je **kinetička energija ubrzanih elektrona** jednaka eU , gde je U napon korišćen za njihovo ubrzanje. Ovaj proračun talasne dužine elektrona prikazan je ispod u Zadatku 2



Slika 6. Zavisnost intenziteta difraktovanog elektronskog talasa od talasne dužine upadnih elektrona, pri stalnom uglu rasejanja φ .

Dakle, u mikrosvetu, u ispitivanjima na atomskoj skali, čestice i talase ne treba posmatrati kao odvojene entitete. U mikrosvetu, čestice dobijaju karakter talasa, a talasi osobine čestica.

Zajednički čestični i talasni karakter materije i zračenja naziva se **talasno-čestični dualizam**.

1924. Louis de Broglie je koordinirao ova svojstva u jednoj jednačini koja povezuje **impuls (linearni moment) p čestice** (jednak proizvodu mase m i brzine v čestice, tj. $p = mv$) i **talasnu dužinu λ** . Naime, ova jednačina govori o tome da bilo koja čestica, koja putuje sa impulsom p treba da ima talasnu dužinu λ koja iznosi

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3)$$

Znači, čestica sa većim impulsom p ima kraću talasnu dužinu i obrnuto. **Ova jednačina je od suštinskog značaja u kvantnoj mehanici.**

*Makroskopska tela (velikih masa), koja imaju velike linearne momente (čak i kada se kreću sporo) imaju vrlo male talasne dužine koje ne možemo da detektujemo, tako da se talasno svojstvo velikih objekata ne primećuje.

Zadatak 2. Proračun de Broglie-ve talasne dužine elektrona

1. Izračunati talasnu dužinu elektrona koji je ubrzan iz stanja mirovanja razlikom potencijala od 40 kV.

Rešenje

Elektron koji je ubrzan naponom U stiče **kinetičku energiju** koja iznosi

$$\frac{mv^2}{2} = eU$$

odakle možemo dobiti impuls elektrona mv (kada pomnožimo obe strane jednačine sa m)

$$mv = \sqrt{2emU}$$

Znajući da je masa elektrona $m = 9,1 \times 10^{-31}$ kg a njegovo naelektrisanje $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C, koristeći De Brogli-ovu jednačinu, možemo izračunati talasnu dužinu elektrona koji ima impuls mv

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2emU}} = 6,1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

Borovi postulati

1913. godine **Nils Bor** (Niels Bohr) je, proširujući Plankovu ideju o kvantima energije na karakterističnu emisiju i apsorpciju atoma, predložio teoriju koja je uspešno razrešila spektre jednoelektronskih atoma (karakteristične, linijske spektre). Teorija se može izraziti kroz sledeća četiri postulata

1. Kulonova **elektrostatička sila** saopštava elektronu u atomu **centripetalno ubrzanje** koje je potrebno za dinamički stabilnu kružnu putanju elektrona (Kulonova elektrostatička privlačna sila jednaka je centripetalnoj):

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (4)$$

r je radijus orbite elektrona u atomu, **+Ze** je **naelektrisanje jezgra**, Z je redni broj

2. Dozvoljene su samo one orbite elektrona za koje je moment impulsa **mvr** jednak celobrojnom umnošku konstante \hbar , gde je

$$mvr = n\hbar \quad n=1,2,3,\dots \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (5)$$

3. Elektron koji se kreće po stabilnoj orbiti **ne emituje zračenje**. Energije ovih orbita su diskretne i karakteristične za svaki atom, to su stabilna, **stacionarna** (vremenski postojana) **stanja**.

4. Emisija ili apsorpcija zračenja dešava se samo kada elektron prelazi sa jedne na drugu orbitu. Frekvencija emitovanog ili apsorbovanog fotona data je razlikom energija ta dva nivoa podeljenom sa h

$$\nu = \frac{E_{n2}}{h} - \frac{E_{n1}}{h} \quad \text{Borov uslov frekvencije} \quad (6)$$

ili, preko talasnog broja

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{n2}}{hc} - \frac{E_{n1}}{hc}$$

Ako je $E_{n2} > E_{n1}$ jednačina opisuje emisiju, a u obrnutom slučaju apsorpciju.

Član $-E/hc$ naziva se **spektralni term** i obeležava sa T , tj.

$$T = - \frac{E}{hc} \quad (7)$$

Tako gornji izraz za talasni broj postaje:

$$\tilde{\nu} = T_{n1} - T_{n2} \quad (8)$$

Poslednja jednačina predstavlja formulaciju **Ric-ovog kombinacionog principa (W. Ritz)**. Prema ovom principu, talasni broj svake linije u spektru atoma odgovara razlici dva određena spektralna terma. Ovaj princip je u stvari drugačije izražen Borov uslov frekvencije, koji je istorijski prethodio Borovoj teoriji.

Kada izrazimo brzinu elektrona preko izraza (5) drugog postulata:

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (9)$$

i zamenimo ovako dobivenu brzinu u izraz (4) dobićemo izraz za **radijus Borove orbite, r**

$$r = \frac{4\pi \epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m e^2 Z} \quad (10)$$

Spektar atoma vodonika-Borovo tumačenje

Energijski nivoi atoma vodonika

Energije stacionarnih stanja atoma vodonika mogu se dobiti kada u izraz za **ukupnu energiju E** elektrona u električnom polju jezgra, a koja je jednaka zbiru **kinetičke energije T** i **potencijalne energije U**, uvrstimo dobiveni izraz za poluprečnik Borove orbite, r.

$$E = T + U \quad (11)$$

Koristeći izraz (4) nalazimo

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (12)$$

Potencijalna energija $U = - \int F dr$, gde je **F Kulonova sila**, tj.

$$U = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} dr = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad (13)$$

*zapaziti da je $U = -2T$

Tako dobijamo da je ukupna energija $E = T + U$ jednaka

$$E = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} \quad (14)$$

Kada u izraz (14) uvrstimo dobiveni izraz (10) za poluprečnik orbite r dobijamo **energije stacionarnih stanja prema Borovoj teoriji:**

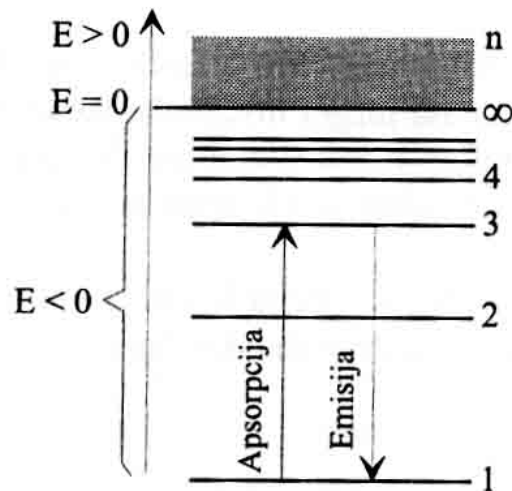
$$E = - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Z e^2}{\frac{n^2 4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{m e^2 Z}}$$

$$E = - \frac{1}{(4\pi \epsilon_0)^2} \frac{Z^2 e^4 m_e}{2 n^2 \hbar^2}$$

(15)

Kod atoma vodonika je $Z=1$, pa se gornji izraz svodi na:

$$E = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0 n^2 h^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (16)$$



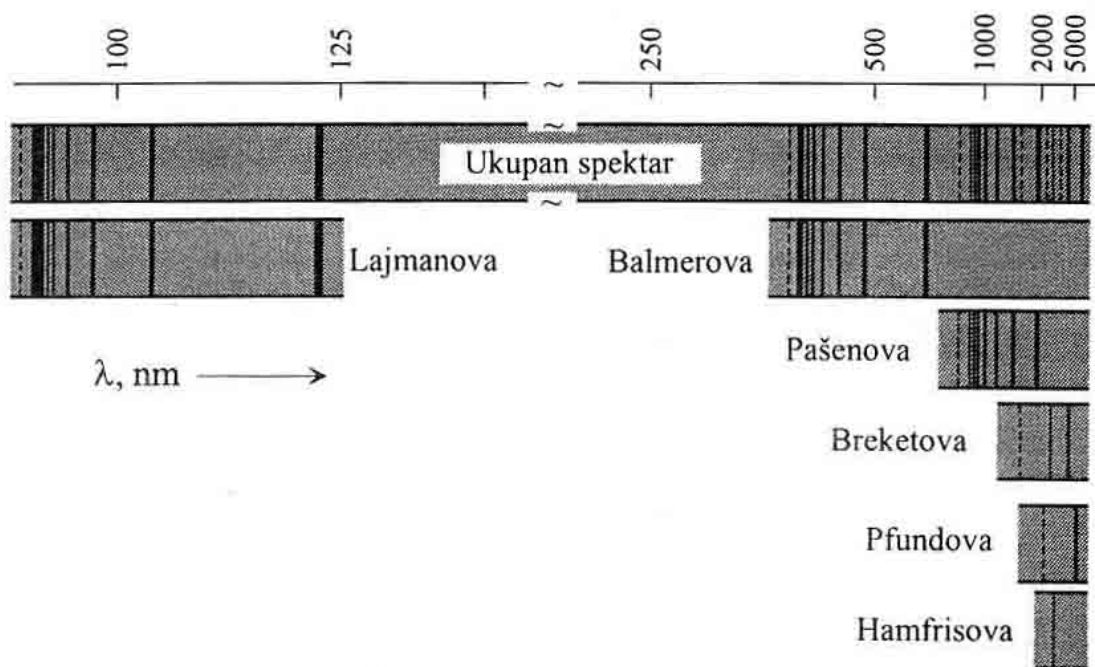
Slika 8. Dijagram energetske nivoa atoma vodonika prema Boru

Dijagram energijskih nivoa je dijagram na kome su energije stacionarnih stanja predstavljene kao horizontalne linije na vertikalnoj skali energije.

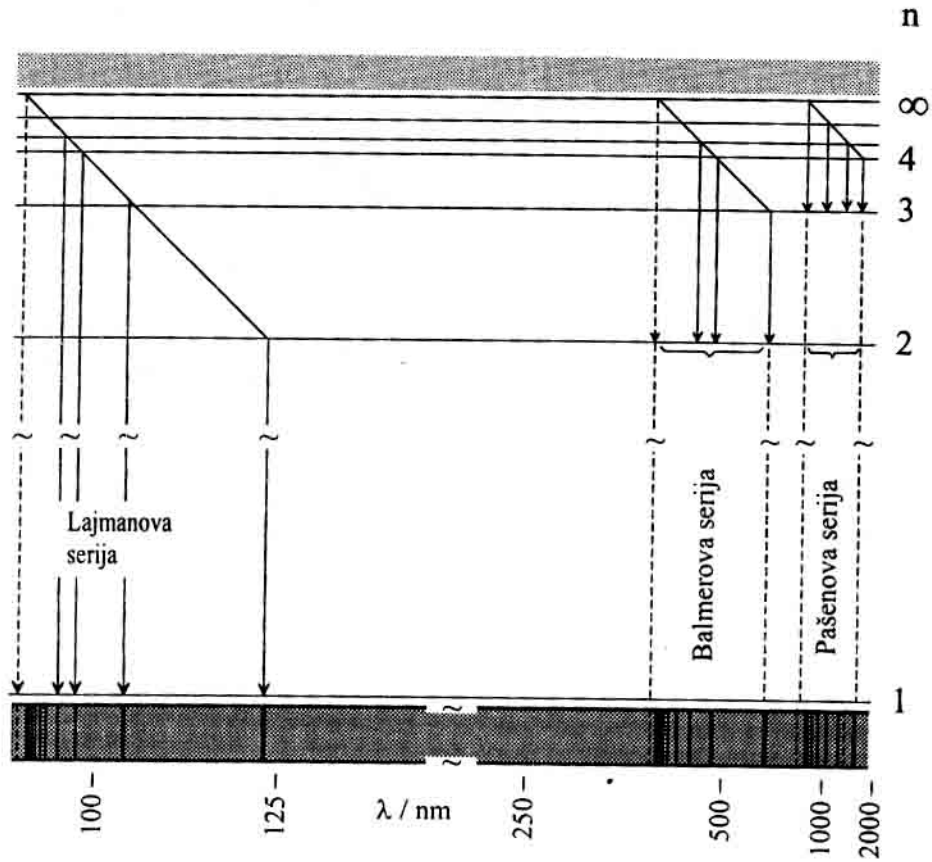
Najniža horizontalna linija je stanje najniže energije, tj. **osnovno stanje**. To je najstabilnije stanje. Ovo stanje kod atoma vodonika definisano je glavnim kvantnim brojem $n=1$. Stanja sa $n>1$ zovu se **pobudena**.

Iz poslednje jednačine za energiju stacionarne orbite vidimo da se sa povećanjem n rastojanje između nivoa smanjuje do vrednosti nula za $n = \infty$ (beskonačno). Iza ovog nivoa energije imaju **pozitivne vrednosti** koje predstavljaju kinetičku energiju elektrona koji je slobodan. Energija slobodnog elektrona može imati bilo koju vrednost, tj. menja se kontinualno. **Energija vezanog elektrona(u atomu) je negativna**, kao što pokazuje Borov izraz za energiju dozvoljene orbite.

Spektralne serije atoma vodonika



Slika 9. Spektralne serije atoma vodonika



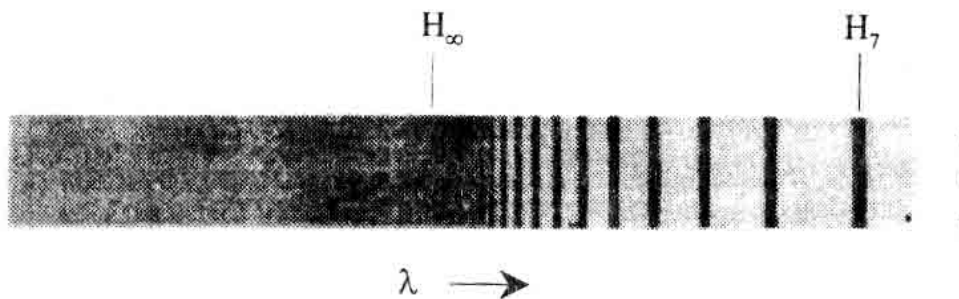
Slika 10. Nastanak serija atoma vodonika (u emisiji)

U izrazu:

$$\tilde{\nu} = T_{n_1} - T_{n_2}$$

prvi term T_{n_1} je stalan u datoj seriji linija i zove se **stalan term** ili **granica serije**. Granici serije konvergiraju talasne dužine svih linija u seriji. Drugi term T_{n_2} je promenljiv i zove se **tekući term**.

Međusobna rastojanja linija i njihovi intenziteti pravilno opadaju idući ka kraćim talasnim dužinama.



Slika 11. Deo Balmerove serije (iza granice serije H_∞ vidi se kontinuum)

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$$

Kada u prethodni izraz zamenimo odgovarajuće Borove izraze za energije stacionarnih orbita sa kvantnim brojevima n_1 i n_2 dobijamo energiju emitovanog fotona pri prelazu sa nivoa više energije na nivo niže energije

$$h\nu = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

ili **talasni broj odgovarajuće linije u spektru:**

$$\tilde{\nu} = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (17)$$

Množilac ispred zagrade predstavlja **Ridbergovu konstantu**

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = R_\infty = 109737,31 \text{ cm}^{-1} \quad (18)$$

pa dobijamo izraz koji opisuje talasne brojeve spektralnih linija atoma vodonika, a koji je najpre bio dobiven empirijski od strane Balmera, uz Ridbergovo prevođenje sa talasne dužine na talasni broj:

$$\tilde{\nu} = R_H \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (19)$$

Indeks ∞ u izrazu (18) za Ridbergovu konstantu označava da je ona izračunata pod pretpostavkom da jezgro atoma ima beskonačno veliku masu u odnosu na masu elektrona. Tačnija vrednost Ridbergove konstante dobija se ako se umesto mase elektrona koristi redukovana masa μ

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \quad (20)$$

gde je m_N masa jezgra, a m_e masa elektrona. Ova korekcija se uvodi jer masa jezgra nije beskonačno velika (kako je aproksimirao Bor) pa jezgro ne može da se smatra nepokretnim. Dobija se Ridbergova konstanta:

$$R_\mu = \frac{\mu e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ cm}^{-1} \quad (21)$$

Veza konstanti R_∞ i R_μ je

$$\frac{R_\mu}{R} = \frac{\mu}{m_e}$$

$$R_\mu = R_\infty \frac{m_N}{m_N + m_e}$$

Iz izraza (19) sledi opšti izraz za term atoma vodonika:

$$T = \frac{R_H}{n^2} \quad (22)$$

odnosno opšti izraz za energiju nekog nivoa atoma vodonika:

$$E = -hcT = -\frac{hc R_H}{n^2} \quad (23)$$

Spektralne serije atoma vodonika

	n_1	n_2	uvek je $n_1 < n_2$
1. Lajmanova	1	2,3,...	
2. Balmerova	2	3,4,...	
3. Pašenova	3	4,5,...	
4. Breketova	4	5,6,...	
5. Pfundova	5	6,7,...	
6. Hamfrisova	6	7,8,...	

Iz izraza (19) se takođe može zaključiti da kada n_2 teži beskonačnosti tada tekući term postaje nula, pri čemu dobijamo stalan term ili **granicu serije T_1** :

$$\bar{\nu} (n_2 = \infty) = \frac{R_H}{n_1^2} = T_1 \quad (24)$$

Literatura

1. A. Antić-Jovanović, **Atomska spektroskopija-spektrohemijski aspekt**, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 1999.
2. P.W. Atkins, **Physical Chemistry**, Oxford University Press; Oxford, Melburn, Tokyo, 1998.
3. S. Macura, J. Radić-Perić, **Atomistika**, JP Službeni list SCG, Beograd, 2004.

Rešenje Šredingerove jednačine za vodonikov atom

Proučavanje strukture atoma vodonika bilo je od ogromnog značaja u razvoju fizičkih teorija o atomima i molekulima. Borov atomski model uspešno je objasnio opštu strukturu spektra atoma vodonika i njemu sličnih jona, ali ne i finu strukturu spektralnih linija ovog atoma (cepanje linija na više bliskih linija).

Šredingerova jednačina može egzaktno da se reši (što podrazumeva određivanje dozvoljenih energija i talasnih funkcija) samo za jednoelektronske sisteme kao što su: atom vodonika, jonizovani atomi i molekuli koji u svom omotaču imaju samo jedan elektron (H, He⁺, Li²⁺, H₂⁺).

Rešavanjem Šredingerove jednačine za atom vodonika i jednoelektronske sisteme dokazano je da je Šredingerova jednačina tačna i stvoren je **koncept, tj. osnova za određivanje strukture višeelektronskih atoma, a takođe i strukture molekula** (metodama približnog rešavanja diferencijalnih jednačina).

Atom vodonika sastoji se iz jezgra (u kome je jedan proton) i elektrona. Rastojanje između jezgra i elektrona označićemo sa r.

U Dekartovim koordinatama Šredingerova jednačina za H atom ima oblik

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\Psi + V\Psi = E\Psi \quad (1)$$

gde je μ redukovana masa $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$, m_e i m_N su mase elektrona i jezgra, respektivno, gde je

Laplasov operator dat izrazom:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$$

Zamenom Kulonove potencijalne energije V elektrona u polju jezgra atoma vodonika (ili nekog drugog jednoelektronskog atoma ili jona, čiji je redni broj Z, odnosno naelektrisanje jezgra **Ze**) sa:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

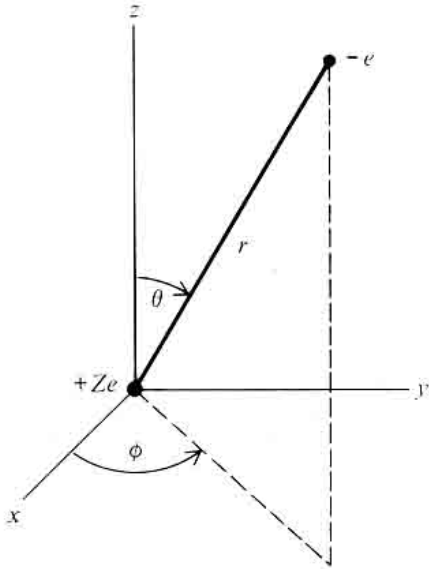
jednačina (1) dobija oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi \quad (2)$$

Dalje, pri rešavanju ove jednačine Dekartove koordinate x,y i z zamenjuju se polarnim koordinatama r, θ i Φ , iz razloga što Kulonov potencijal ima sfernu simetriju. **Laplasov operator** (laplasijan) se transformiše u sfernim koordinatama u oblik:

$$\Delta = \frac{\delta^2}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta}{\delta r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left(\sin \theta \frac{\delta}{\delta \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\delta^2}{\delta \phi^2}$$

Talasna funkcija zavisi sada od tri promenljive, r , θ i Φ . U daljem tekstu oznaka azimutnog ugla Φ zamenjena je oznakom φ .



Slika 1. Polarne koordinate elektrona u odnosu na jezgro u atomu vodonika

Jednačina (2) rešava se metodom razdvajanja promenljivih, tako što se talasna funkcija Ψ (rešenje jednačine) predstavlja u obliku proizvoda tri funkcije od kojih svaka zavisi samo od jedne koordinate:

$$\Psi(r, \theta, \Phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (3)$$

a sama Šredingerova jednačina razlaže se **na tri nezavisne diferencijalne jednačine u kojima funkcije R , Θ i Φ zavise samo od jedne promenljive:**

$$1. \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (4)$$

$$2. \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (5)$$

$$3. \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left(\frac{8\pi^2 \mu}{h^2} (E - V) - \frac{\lambda}{r^2} \right) R = 0 \quad (6)$$

Rešenja ovih jednačina su talasne funkcije $\Phi(\varphi)$, $\Theta(\theta)$ i $R(r)$. Ove talasne funkcije ispunjavaju **uslove jednoznačnosti, neprekidnosti i konačnosti kada parametri m , λ i E u gornjim jednačinama imaju određene vrednosti.**

Za funkciju $\Phi(\varphi)$ pomenuti zahtevi su ispunjeni kada je:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (7)$$

za funkciju $\Theta(\theta)$ kada je:

$$\lambda = l(l+1) \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad l \geq |m| \quad (8)$$

i za **radijalnu talasnu funkciju $R(r)$** kada je

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$$

**Izraz za energiju E jednak je izrazu za energije stacionarnih stanja prema Borovoj teoriji.*

Parametri n , l i m koji se javljaju u jednačinama (4), (5) i (6) od kojih zavise talasne funkcije vodonikovog atoma, zovu se **kvantni brojevi**. Oni se uvode kao posledica zahteva da talasne funkcije **R , Θ i Φ** ispune navedene granične uslove: **jednoznačnosti, neprekidnosti i konačnosti**. Vrednosti ovih kvantnih brojeva su međusobno zavisne na sledeći način:

Glavni kvantni broj: $n = 1, 2, 3, \dots \infty \quad (10)$

n određuje energiju elektrona, tj. elektron u orbitali sa kvantnim brojem n ima energiju datu jednačinom (9)

Orbitalni kvantni broj $l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1) \quad (11)$

(precizniji naziv za l je kvantni broj orbitalnog ugaonog momenta)

Magnetni (orbitalni) kvantni broj $m_l = l, l-1, l-2, \dots -l \quad (12)$

ili, napisano na drugi način $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

*Indeks l označava da se radi o orbitalnom momentu.

Rešenja Šredingerove jednačine zavise od sva tri kvantna broja, pa se ovi brojevi pišu kao indeks uz Ψ , odnosno pišemo Ψ_{nlm} . Izraz (3) postaje

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \Phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (29)$$

Talasna funkcija jednog elektrona u atomu zove se atomska orbitala.

Svaka atomska orbitala definisana je pomoću tri kvantna broja n , l i m , i obeležava se sa Ψ_{nlm}

Kvantni brojevi n , l i m određuju veličinu, oblik i prostornu orijentaciju orbitala.

Kada je elektron opisan jednom od talasnih funkcija Ψ_{nlm} , kažemo da on zaposeda datu orbitalu. Takođe, kažemo da je elektron u stanju (n, l, m) .

Na primer, za elektron opisan talasnom funkcijom Ψ_{100} i u stanju $(1, 0, 0)$ kažemo da okupira orbitalu sa kvantnim brojevima $n = 1$, $l = 0$ i $m = 0$.

Sve orbitale koje imaju isti kvantni broj n formiraju jednu ljusku atoma. Sve orbitale neke ljuske u atomu vodonika imaju istu energiju. **Ljuske** se obeležavaju slovima K,L,M,... :

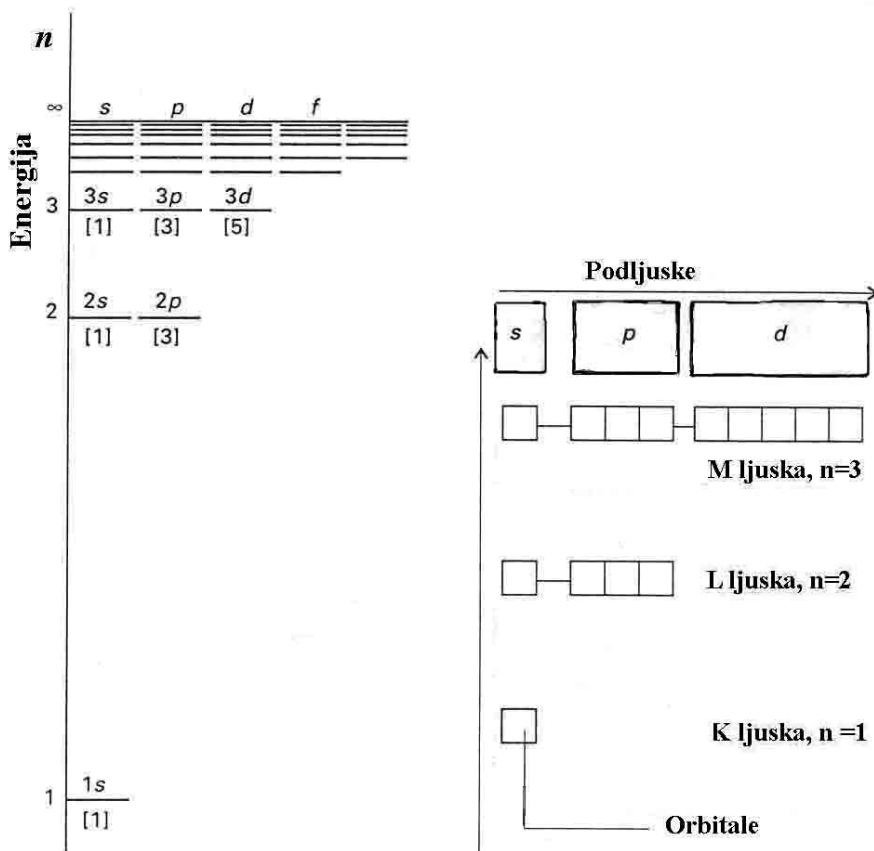
$n =$	1	2	3	4	...
	K	L	M	N	...

U zavisnosti od vrednosti kvantnog broja l orbitale mogu biti:

- s-tipa za $l = 0$
- p-tipa za $l = 1$
- d-tipa za $l = 2$
- f-tipa za $l = 3 \dots$

Orbitale sa istom vrednošću kvantnog broja n ali različitim vrednostima l obrazuju **podljuske** date ljuske. Podljuske se obeležavaju slovima s, p, d, f, g,... prema vrednosti $l = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ respektivno.

$l =$	0	1	2	3	4	5	...
podljuska	s	p	d	f	g	h	...



Energijski nivoi atoma vodonika sa podluskama. Broj orbitala u svakoj podluskici označen je brojem u uglastoj zagradi.

Organizacija orbitala u ljuske i podljuske

a)

b)

Slika 2. Energijski nivoi atoma vodonika, ljuske (K ($n=1$), L($n=2$), M ($n=3$)...) i podljuske (2s, 2p,...). U uglastim zagradama na slici a) naznačen je broj orbitala u svakoj podluskici.

Degeneracija energetske nivoa

Videli smo da za dati kvantni broj l postoji $(2l+1)$ stanja sa različitim kvantnim brojem m_l . Energije ovih stanja su jednake (u odsustvu magnetnog polja) pa kažemo da su to degenerisana stanja. Svako vrednosti energije, a koja zavisi samo od glavnog kvantnog broja n (a ne i od kvantnih brojeva l i m) odgovara niz svojstvenih funkcija Ψ_{nlm} za različite vrednosti brojeva l i m_l . Kako za određeno n broj l može imati vrednosti od 0 do $(n-1)$ (ukupno n vrednosti), a za svako l postoji ukupno $(2l+1)$ vrednosti broja m , to je degeneracija energetske nivoa koji ima glavni kvantni broj n , za članove vodonikovog izoelektronskog niza jednaka:

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

Znači, broj orbitala u ljusci sa glavnim kvantnim brojem n je n^2 , tj. svaka ljuska je n^2 puta degenerisana.

Drugim rečima: za energetske nivoove datog n , kojima odgovaraju različite funkcije Ψ_{nlm} kažemo da su **degenerisani n^2 puta**. Samo energijski nivo sa $n=1$, koji predstavlja s-orbitalu opisanu talasnom funkcijom Ψ_{100} nije degenerisan. Svi drugi nivoi su degenerisani, onoliko puta koliko ima različitih orbitala istih vrednosti n , za vodonik i njemu slične jone.

Degeneracija po magnetnom kvantnom broju m_l je opšta i važi za sve atome u odsustvu polja. Međutim, **degeneracija po kvantnom broju l karakteristična je samo za atom vodonika i njemu slične jone** (čija potencijalna energija zavisi samo od međusobnog rastojanja elektrona i jezgra (bez obzira u kojoj se orbitali elektron nalazi).

Spektroskopski prelazi i izborna (selekciona) 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 elektron trpi promenu energije ΔE i oslobađa se viška energije u vidu fotona elektromagnetnog zračenja frekvencije ν , koja je data Borovim uslovom frekvencije.

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 (oni su zabranjeni) zovemo selekciona pravila (ili izborna pravila).

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

Δn - bilo koji ceo broj

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

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

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

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

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

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 5. To je tzv. Grotrian-ov dijagram.

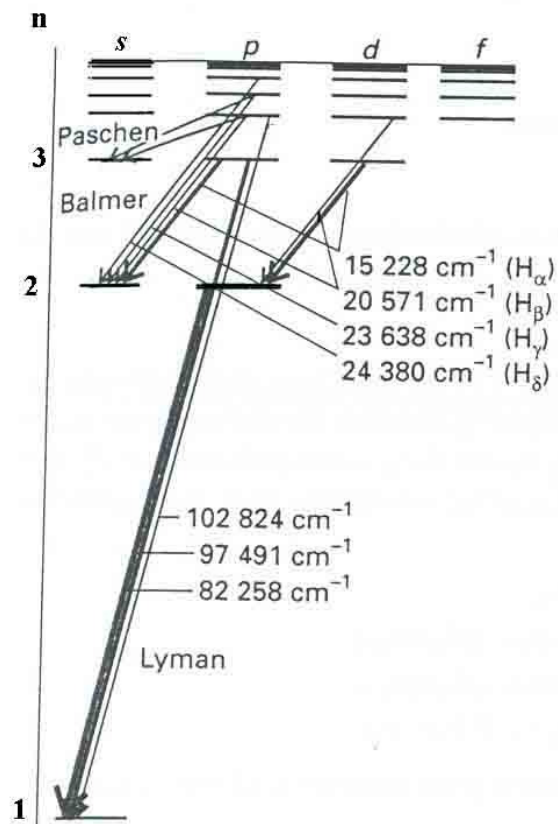
Nastanak serija omogućen je selekcionim pravilom da Δn može biti bilo koji ceo broj.

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 5, 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 ($H\alpha$) (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 teorija je omogućila objašnjenje fine strukture spektralnih linija i izračunavanje intenziteta linija.



Slika 5. Grotrianov dijagram: dozvoljeni prelazi između nivoa atoma vodonika