

Višeelektronski atomi)

Spektar
Izborna pravila

Shrödingerova jednađžba

Aproksimacija središnjeg polja
Samousklađenost polja

Dvije kutne jednađžbe
Jedna radijalna jednađžba

Kvantni brojevi
 m_l i l

Kvantni brojevi
 s i m_s

Kvantni brojevi
 n i l

Energija
 E

Elektronske
konfiguracije

Načelo izgradnje

Periodni sustav
elemenata

Energija ionizacije
Elektronski afinitet
Elektronegativnost

He

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e1}^2\Psi + -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_{e2}^2\Psi -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r_1}\Psi -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{Ze^2}{r_2}\Psi +\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}\Psi = E\Psi$$

Prva aproksimacija: (član $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}$ zanemaren)

$$\Psi = 1s(1)1s(2) \quad E = E_1 + E_2$$

$$E_{\text{calc.}} = -4 \cdot (13,6 \text{ eV}) - 4 \cdot (13,6 \text{ eV}) = -108,8 \text{ eV}$$

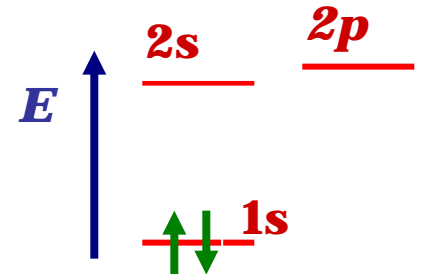
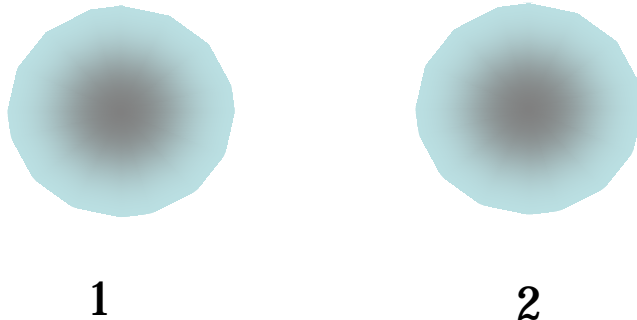
$$E_{\text{exp}} = -24,6 \text{ eV} - 54,4 \text{ eV} = -79 \text{ eV}$$

Druga aproksimacija: (član $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r_{12}}$ uključen, $Z \rightarrow Z_{\text{ef}}$)

$$\Psi = 1s^*(1)1s^*(2) \quad 1s^*(1) \sim \exp(-Z_{\text{ef}}r/a_0) \quad Z_{\text{ef}} < Z;$$

$$E_{\text{calc.}} = -77,5 \text{ eV} \quad Z_{\text{ef}} = 1.6875$$

Osnovno stanje He atoma



Prostorna funkcija $\Psi_{pr}^s = 1s(1) \cdot 1s(2)$

Spinska funkcija $\Psi_{sp}^a = \alpha(1) \cdot \beta(2) - \alpha(2) \cdot \beta(1)$

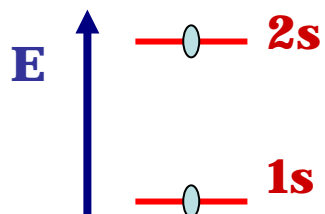
Prostorna komponenta valne funkcije je simetrična

Spinska komponenta mora biti antisimetrična! To je $S=0$ (*singlet*) stanje!

Ukupna valna funkcija je antisimetrična!

$$\Psi_{uk} = 1s(1) \cdot 1s(2) \cdot \alpha(1) \cdot \beta(2) - 1s(1) \cdot 1s(2) \cdot \alpha(2) \cdot \beta(1)$$

Pobuđeno stanje (prvo) atoma He



Prostorne funkcije

$$\Psi_{\text{pr}}^s = 1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)$$

$$\Psi_{\text{pr}}^a = 1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)$$

~~$$\Psi_{\text{pr}} = 1s(1) \cdot 2s(2)$$~~

~~$$\Psi_{\text{pr}} = 1s(2) \cdot 2s(1)$$~~

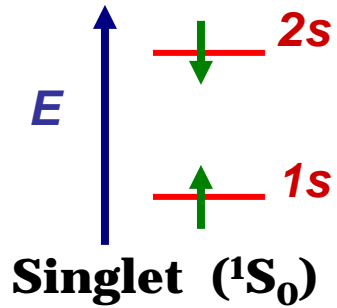
Spinske funkcije

$$\Psi_{\text{sp}}^s = \alpha(1)\alpha(2) \quad \Psi_{\text{sp}}^s = \beta(1)\beta(2)$$

$$\Psi_{\text{sp}}^s = \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$$

$$\Psi_{\text{sp}}^a = \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$$

Pobuđeno stanje (prvo) atoma He



$$\Psi^s = \Psi_{pr}^s \Psi_{sp}^a$$

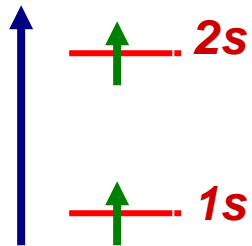
Singletno stanje.

Simetrična prostorna i antisimetrična spinska funkcija!

Ukupni spin je nula ($S=0$)

Jedna spinska funkcija. Spinski multiplicitet je 1!

Spinski multiplicitet je **$2S+1$** !



$$\Psi^t = \Psi_{pr}^a \Psi_{sp}^s$$

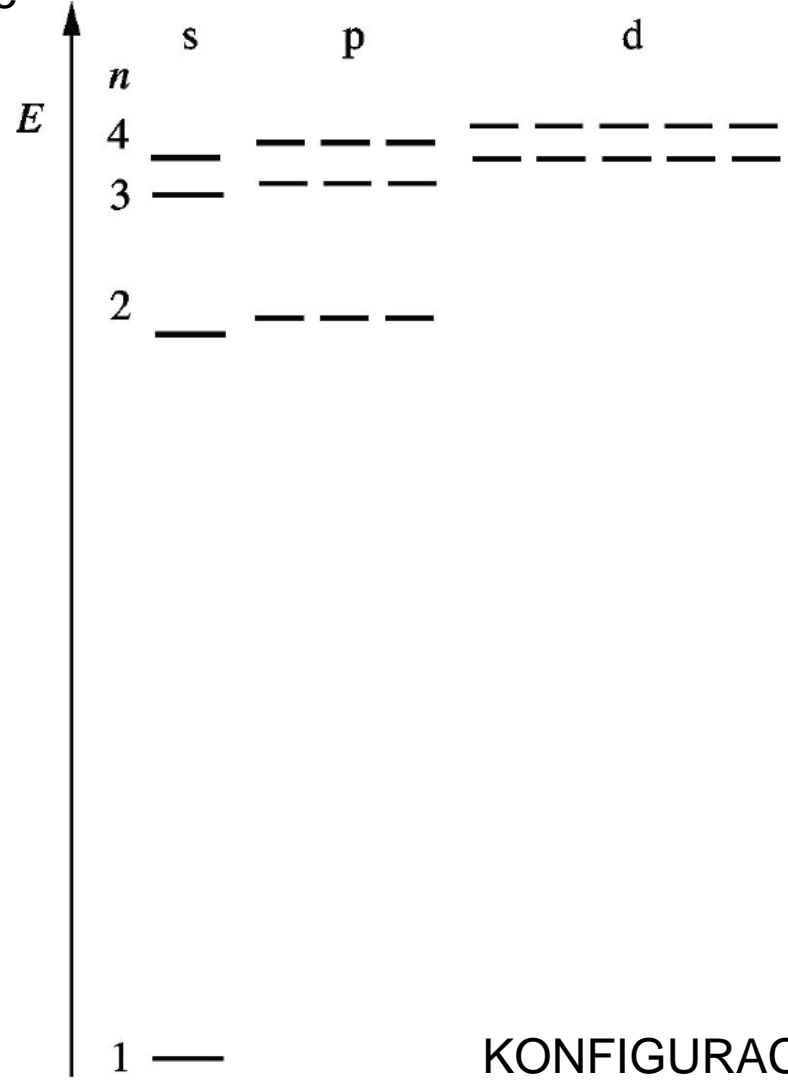
Tripletno stanje.

Antisimetrična prostorna i simetrična spinska funkcija!

Ukupni spin je 1 ($S=1$)

Tri spinske funkcije. Spinski multiplicitet je 3!

Energijske razine



KONFIGURACIJA?

Li i elementi većeg rednog broja?

Shematski prikaz orbitalnih energija višeelektronskih atoma

NAČELO IZGRADNJE

1. Red popunjavanja

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s ...

2. Paulijev princip

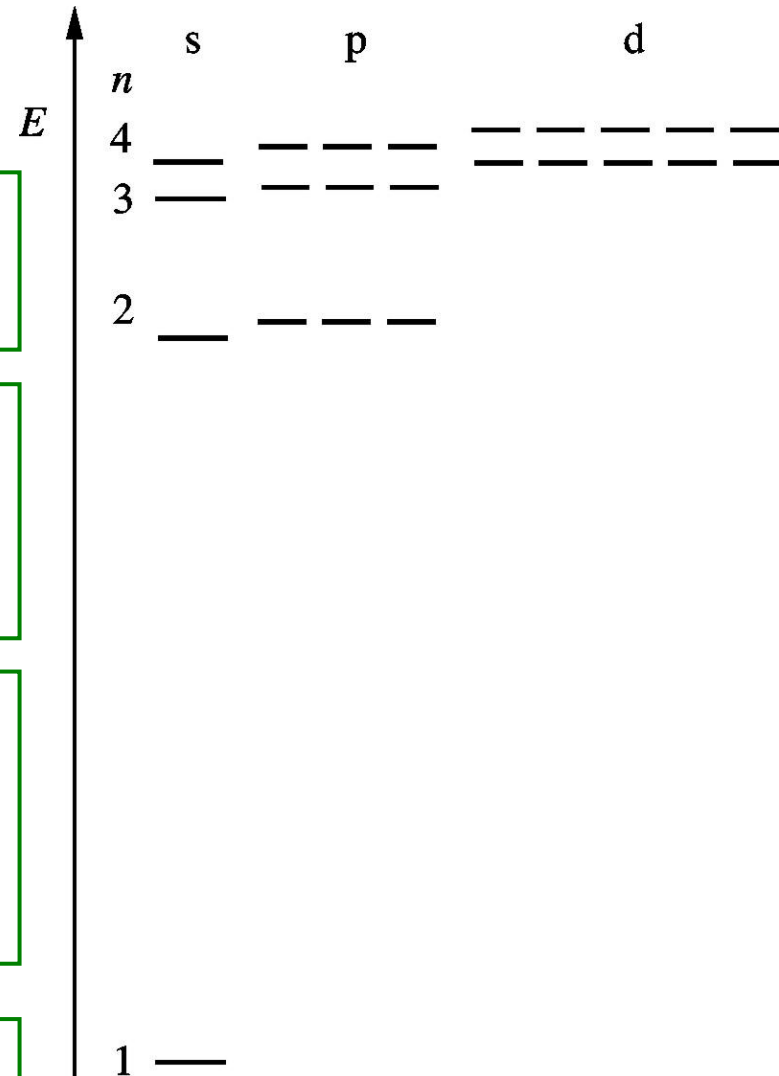
Dva elektrona u nekom sustavu ne mogu imati identičan skup svih kvantnih brojeva

$$n, l, m_l \text{ i } m_s$$

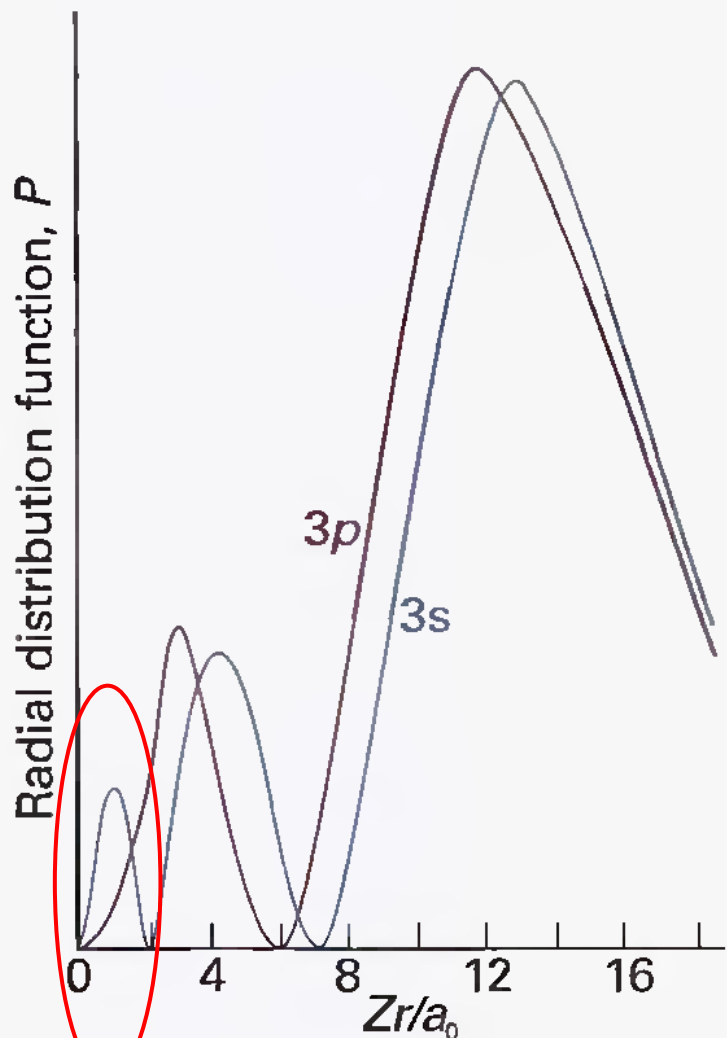
3. Elektroni „popunjavaju” različite orbitale u istoj podljusci prije nego što će se drugi elektron „smjestiti” u već popunjenu orbitalu

4. Hundovo pravilo

- Najveći multiplicitet – najniža energija



POSLEDICE GUSTOĆE VJEROJATNOSTI NALAŽENJA ELEKTRONA I ZASJENJENJA JEZGRE



1) Efektivni naboj jezgre $Z_{\text{eff}} e$

Element	Z	Orbital	Z_{eff}
He	2	1s	1.6875
C	6	1s	5.6727
		2s	3.2166
		2p	3.1358

2) Različite $R(r)$ – različita gustoća vjerojatnosti nalaženja (s elektroni bliže jezgri)

3) Energija unutar ljuske:

$$s < p < d < f$$

Aproksimacija središnjeg polja

1. i-ti elektron osjeća usrednjen potencijal ostalih elektrona
2. Potencijal je sferno simetričan

**privlačenje jezgre
(stabilizirajuće)**

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} \Rightarrow \sum_{i=1}^Z V(r_i)$$

Efektivni potencijal

Odbijanje između elektrona.

Ovisi o svim elektronima!
Taj potencijal je pozitivan
(destabilizirajući)!

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^Z V(r_i)$$

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

$$\Psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3 \cdot \psi_n$$

APROKSIMACIJA SREDIŠNJEG POLJA

Svaki elektron osjeća uprosječni potencijal svih ostalih elektrona.

Takav potencijal ovisi o koordinatama elektrona r_i .

Schrödingerova jednačba za Z elektrona može se rastaviti na

Z jednačbi za po jedan elektron!

Valna funkcija opisuje stanje i -tog elektrona. Ψ_i

Valna funkcija atoma (koji sadrži Z elektrona) je produkt Z takvih funkcija! $\Psi = \prod_i \Psi_i$

$$E = \sum_{i=1}^Z E_i$$

METODA SAMOUSKLAĐENOG POLJA

Douglas Hartee & Vladimir Fock

$$\Psi_1 \Rightarrow V_1 \Rightarrow \Psi_2 \Rightarrow V_2 \Rightarrow \Psi_3 \Rightarrow V_3 \Rightarrow \dots \Rightarrow V_n \quad V_1(i) = V_1(i-1)$$

Metoda iteracije

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

Rješenje Schrödingerove jednačine

- dvije kutne funkcije – jednake kao i za jednoelektronski atom
- jedna radijalna funkcija – drugačija zbog efektivnog potencijala

Odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti 2 ppm

87 Fr	88 Ra											89 Ac	6d										90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr														
7s		6p																5f																																
55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn											72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg											58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
6s		5p																4d										4f																						
37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe											39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd																							
5s		4p																3d																																
19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr											21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn																							
4s		3p																3d																																
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																																											
3s		2p																																																
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																																											
2s		2p																																																
1 H	2 He																																																	
1s																																																		

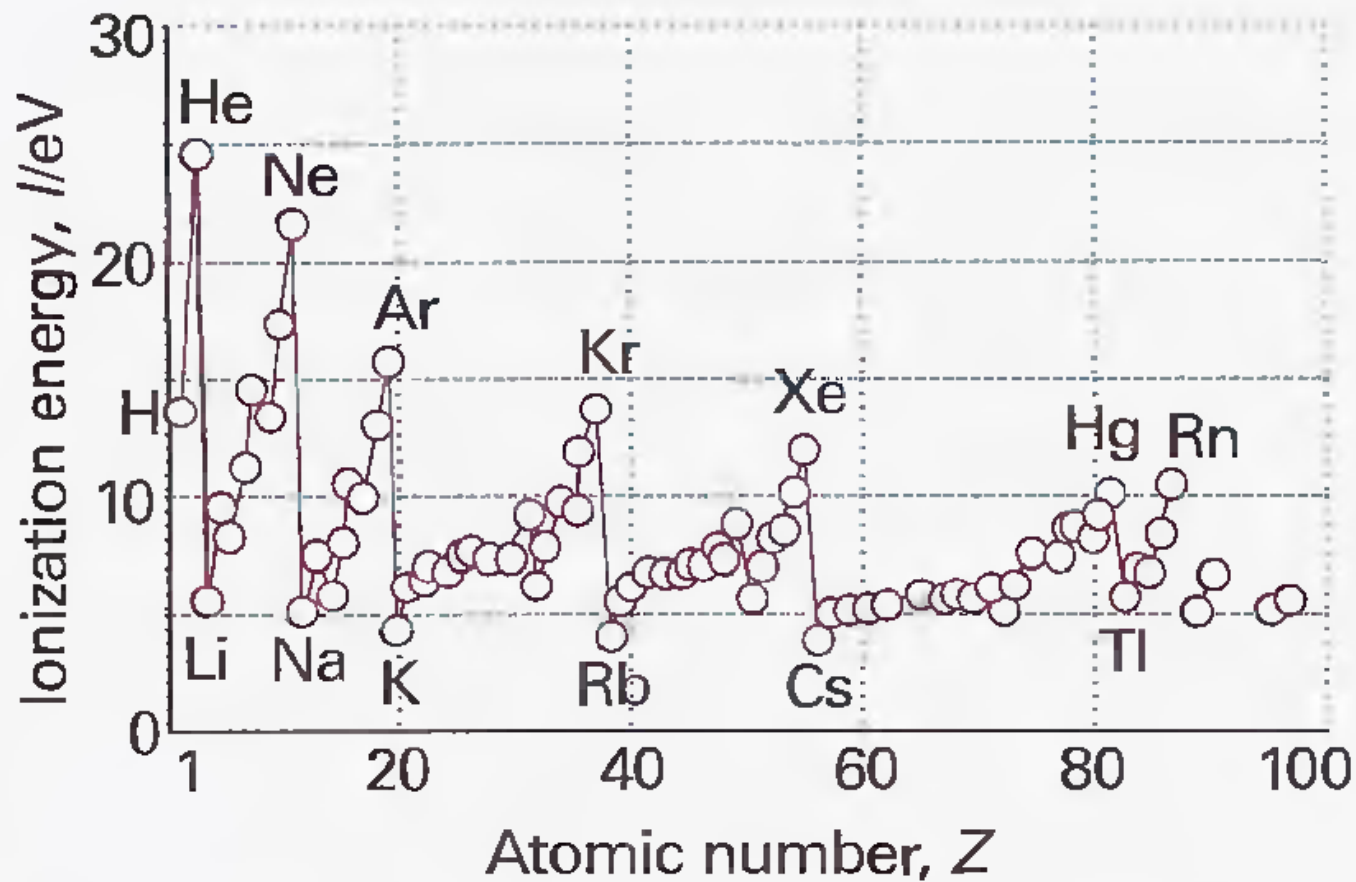
Crtež 3.17. Periodni sustav elemenata prema H. C. Longuet-Higginsu.

Svojstva atoma – atomski radijus

Raste efektivni naboj jezgre r pada

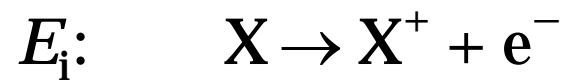
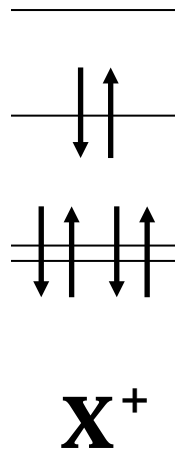
Diagram illustrating the periodic table with atomic radii values (in Å) for various elements. The radii generally increase from top-left to bottom-right.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 0.37							He 0.5
Li 1.52	Be 1.11	B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66	F 0.64	Ne 0.70
Na 1.86	Mg 1.60	Al 1.43	Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99	Ar 0.94
K 2.31	Ca 1.97	Ga 1.22	Ge 1.22	As 1.21	Se 1.17	Br 1.14	Kr 1.09
Rb 2.44	Sr 2.15	In 1.62	Sn 1.40	Sb 1.41	Te 1.37	I 1.33	Xe 1.30
Cs 2.62	Ba 2.17	Tl 1.71	Pb 1.75	Bi 1.46	Po 1.5	At 1.4	Rn 1.4



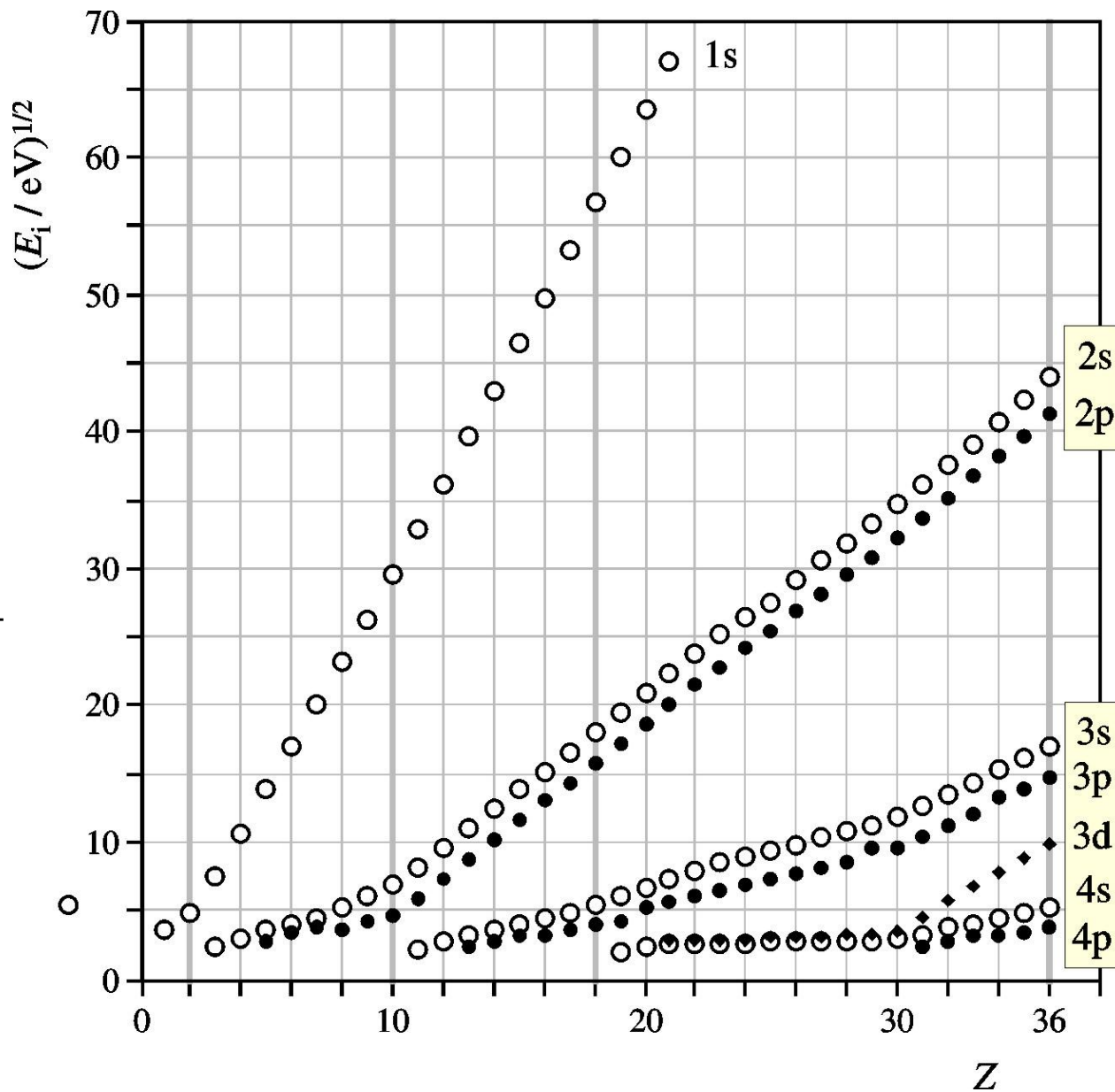
Promjena energije ionizacije (E_i) s porastom atomskog broja Z

Energija ionizacije

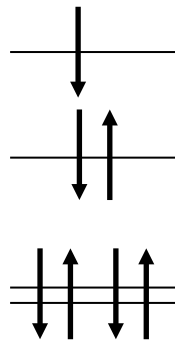


$$E_i \approx Z^2 \cdot (13,6 \text{ eV}) \cdot \frac{1}{n^2}$$

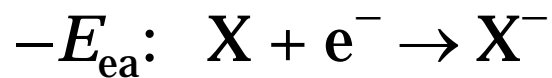
$$\sqrt{E_i} \approx Z \cdot \frac{1}{n}$$



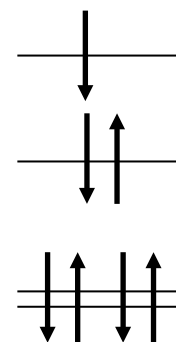
Elektronski afinitet



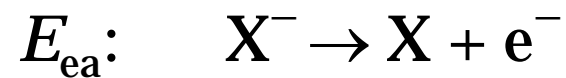
X^-



energija koja se oslobodi



X^-



energija koju je potrebno
uložiti

Elektronegativnost

R. S. Mulliken

$$\chi = \frac{E_{i,1} + E_{ea}}{2}$$

L. Pauling

$$\chi_{r,A} - \chi_{r,B} = \sqrt{\left\{ E_d(AB) - \frac{1}{2} [E_d(AA) + E_d(BB)] \right\} / eV}$$

Višeelektronski atomi

1. Po čemu se razlikuju energije višeelektronskih atoma od onih jednoelektronskih?
2. O koliko kvantnih brojeva ovisi energija elektrona u atomu?
3. Zbog čega su energijske razine višeelektronskih atoma u kvalitativnome smislu različite od onih kod atoma vodika?
4. Što je aproksimacija središnjeg polja?

Periodičnost

1. Kako se mijenja atomski radius unutar periodnog sustava elemenata?
2. Objasnite linearnu ovisnost korijena prvih energija ionizacije o protonskom broju?
3. Što je elektronski afinitet?
4. Što je elektronegativnost?

Simetrija valne funkcije

1. Zašto valna funkcija mora biti simetrična ili antisimetrična s obzirom na izmjenu para čestica?
2. Što su bosoni?
3. Što su fermioni?
4. U kakve čestice ubrajamo elektrone?
5. Kako glasi Paulijev princip?