

primer o kakvim se finim merenjima ovde radi neka posluži sjajna zvezda Betelgeuze u sazveđu Orion. Najveći astronomski instrument na svetu sakupi od nje za godinu dana količinu toplote kojom bi se mogla vodi u napsku povisiti temperatura samo za dva stepena.

Za srodnja merenja i ispitivanja služe na drugim principima zasnovani, takođe izvanredno osetljivi instrumenti za merenje zračenja: *pirhelometar*, *aktinometar*, *bolometar*, *radiometar* i dr.

Radioteleskopi za santometske talase imaju reflektore prečnika 60...2250 cm; za dulje talase mora reflektor imati znatno veće prečnike: radioteleskop opštavatorije Jodrell Bank ima prečnik 76 m, a u Sugar Grove, Zapadna Virginija, USA, trebalo je da se 1962 završi građenje reflektora s prečnikom 183 m. Često je više manjih reflektora među sobom spojeno tako da deluju kao jedna antena mnogo većeg prečnika.

Astronomске opštavatorije su naučne ustanove koje su snabdevene instrumentima za astronomsku posmatranja i kojima je zadatak da vrše sistematska merenja i posmatranja nebeskih tela i pojava, kao i obradu i analizu ovih posmatranja. Pored naučnog, one imaju i veliki praktični značaj svojim učešćem u časovnoj službi, astrogeodetskim radovima i radovima koji se obavljaju za potrebe astronomskog pomorske i vazdušne plovidbe. Velik je i njihov značaj u borbi za stvaranje i širenje savremenog naučnog pogleda na svet.

Astronomске opštavatorije podizane su još u Starom veku za potrebe astrologije, kao i za praktične potrebe (Asir, Vavilon, Kina, Indija, Egipt, Grčka). U ono vreme bila je slavna po svojim instrumentima, posmatračima i tekovinama opštavatorija aleksandrijskog muzejona. Čuvene su bile u XV v. Ulug-Bekova opštavatorija u Samarkandu i u XVI v. Tycho Braheova opštavatorija »Uranienborg« na ostrvu Hvenu u Danskoj. Posle otkrića durbina, krajem XVI v., astronomске opštavatorije sve se više podižu u Evropi. Danas ih ima preko 500 na svetu, od toga 95% na severnoj hemisferi. U cilju izrade preciznih zvezdanih kataloga za potrebe plovidbe i geodezije podignute su velike opštavatorije: u Parizu 1667, u Greenwichu kod Londona 1675, u Moskvi 1701, u Pulkovu 1839 i dr.

Od polovine XIX v. s naglim razvojem astrofizike počinju da se podižu velike astrofizičke opštavatorije u USA, koje i danas u ovoj grani imaju vodeću ulogu: Harvard 1838, Lick 1888, Yerkes 1897, Mt Wilson 1904 i Mt Palomar 1948.

U SSSR postoji preko 30 astronomskih opštavatorija, među kojima su najveće Pulkovska s pretežno astrometrijskim karakterom i Krimsko astrofizičko opštavatorija.

U našoj zemlji postoje: Astronomski opštavatorija u Beogradu od 1887 (nova na Velikom Vračaru od 1932), u Zagrebu Astronomski paviljon Astronomskog zavoda Sveučilišta u Maksimiru od 1937 i Zvjezdarnica u Popovu tornju od 1903, u Ljubljani univerzitetska na Golovcu od 1958 i u Skoplju univerzitetska, koja je još u izgradnji. Od novijih amaterskih opštavatorija, koje su postigle vidne rezultate, treba pomenuti opštavatoriju Nike Milićevića u Blaci na Braču.

Najveća naša astronomski opštavatorija je Beogradska, pavilionskog tipa, na površini od 9 ha. Raspolaže refraktorima od 650 mm, 200 mm i 135 mm otvora, astrografom 160 mm otvora, pasažnim instrumentom, vertikalnim krugom i meridijanskim krugom od po 190 mm otvora, zenit-teleskopom 110 mm otvora, pasažnim instrumentom 100 mm otvora, dva univerzalna instrumenta 70 mm otvora, astrolabom sa prizmom i 6 astronomskih časovnika s klatnima visoke preciznosti, kao i nizom pomoćnih aparata (fotomerima, spektrokomparatorima, velikim spektrografom, mikrotometrom, fotoelektričnim fotometrom i dr.). U izgradnji se nalazi baterija kvarcnih časovnika i hronoskop. Aktivne službe na Opštavotoriji su: časovna, služba promena geografske širine, služba Sunčeve aktivnosti, astrografska (male planete, komete, vangalaktičke magline i veštački sateliti), služba dvojnih zvezda i služba promenljivih zvezda. U osnivanju su službe fundamentalne astrometrije.

LIT.: L. Ambronn, *Handbuch der astronomischen Instrumentenkunde*, Bd. 1/2, Berlin 1899. — J. A. Repsold, *Zur Geschichte der astronomischen Meßwerkzeuge*, Bd. 1/2, Leipzig 1908/14. — A. Danjon i A. Couder, *Lunettes et télescopes*, Paris 1935. — A. D. Voroncov - Воронцов, Курс практической астрофизики, Москва-Ленинград 1940. — Д. Д. Максутов, Астрономическая оптика, Москва-Ленинград 1947. — С. Н. Блажко, Курс практической астрономии, Москва-Ленинград 1952. — F. Rigaux, *Les observatoires astronomiques et les astronomes*, Bruxelles 1959. B. Šev.

ATOM, agregacija elementarnih čestica koja zadržava svoju individualnost u kemijskim promjenama, te je karakteristična za određeni element i njegove izotope.

Grčki filozof Leukip i Demokrit (\leftarrow V i \leftarrow IV st.) prvi su jasno istakli misao da se svijet sastoji od nepromjenljivih i nedjeljivih čestica, atoma (od grč. ἀτομός, atomos, *nedjeljivi*), koji se nalaze u neprekidnom gibanju. Prema Demokritu u stvarnosti postoje samo atomi i prazan prostor. Atomističke predodžbe Antike izložio je rimski pjesnik Lukrecije (\leftarrow 98—55) u svom djelu *De rerum natura* (O prirodi stvari).

U Srednjem vijeku prevladalo je uglavnom atomizmu suprotno shvaćanje o materiji. U Novom vijeku tumaćeno je njemački liječnik Sennert 1619 pojave otapanja, sublimiranja, isparivanja itd. atomistički, a irski fizičar i kemičar Robert Boyle, koji je stvorio moderni pojam elementa, istovremeno je iznio i atomističko tumačenje sastava materije.

U XVI i XVII st. bili su i Galileo Galilei, Francis Bacon, René Descartes i Isaac Newton skloni atomističkom shvaćanju.

Pretča modernih fizikalnih teorija o sastavu materije, strukturi atoma i silama između elementarnih čestica je jugoslavenski fizičar, Dubrovčanin Ruder Bošković (1711—1787). Materija je prema Boškoviću izgrađena od nedjeljivih tačkastih čestica između kojih djeluju sile koje zavise o njihovoj udaljenosti. Za vrlo male udaljenosti medju osnovnim česticama sile su odbojne; time je isključena mogućnost da se dvije čestice dodirnu. Povećanjem udaljenosti između čestica smanjuje se odbojna sila među njima i konačno isčezava, aako se udaljenost medju česticama i dalje povećava, sila postaje privlačna. Privlačna sila postaje sve jača kada udaljenost raste, zatim slabla, isčezava, pa onda opet postaje odbojna, i tako naizmjence dalje. Kad su udaljenosti razmjerno velike, sile su privlačne i obrnutu proporcionalne kvadratu udaljenosti. Na temelju takvih sile Bošković je ustanovio da postoje dopuštene staze u kojima se mogu kretati osnovne čestice. To su one staze koje odgovaraju položajima u kojima sile upravo postaju privlačna. Thomson je izradio svoj model atoma na ovim Boškovićevim radovima, u kojima se može nazrijeti i zametak Bohrova modela atoma.

Moderna nauka o atomima, osnovana na mjerenjima i eksperimentima, počinje radovima Johna Daltona (1766—1844) i Amedea Avogadra (1776—1856). Daltonova atomistička teorija materije (1800) počiva na pretpostavci da je materija izgrađena od kemijskih elemenata, čiji su najmanji sastavni dijelovi atomi. Svi atomi nekog elementa imaju jednakenu tezinu. Prema Avogadru, najmanji sastavni dijelovi kemijskih individua su molekule, koje su izgrađene od atoma jednog ili više kemijskih elemenata.

Konac XIX st. obilježen je nizom značajnih otkrića. Röntgen je 1895 pronašao X-zrake. Godinu dana kasnije je Becquerel otkrio radioaktivnost, a uskoro nakon toga su M. i P. Curie odvojili nove kemijske elemente radij i polonij. Iste je J. J. Thomson otkrio elektron. Sva ova otkrića ukazivala su na mogućnost da atom nije nedjeljiv i na to da vjerojatno postoje manje čestice od kojih je on izgrađen. J. J. Thomson, Barkla i H. A. Wilson pokazali su da svi atomi sadrže elektrone, da je broj elektrona u atomu oproštliki jednak polovici atomske tezine i da je elektron oproštliki 1800 puta lakši od vodikova atoma. Ispitivanjem transmisije katodnih zraka Lenard je pokazao da je materija »porozna«.

Napravljeno je nekoliko pokušaja da se konstruiši model atoma koji bi bio u stanju da objasni rezultate svih tih pokusa (Lenard 1903, Thomson 1898 i 1907, Nagaoka 1904). Nagaoka je predložio model prema komu je atom predeočan kao planet Saturn, gdje je centralni dio pozitivno nabijen i u njemu je sadržana gotovo čitava masa atoma, a oko tog centra raspoređeni su elektroni u obliku prstena. Takav model je u suprotnosti sa principima klasične fizike jer bi elektron koji se ubrzano giba unutar prstena neprestano gubio energiju zračenjem i konačno bi se savršao na sam centar. U težnji da zaobide ovu potesku, J. J. Thomson je predložio atom kao pozitivno nabijenu kuglu unutar koje su elektroni, kao emineke u lubenici, raspoređeni po ljuškama.

1906 E. Rutherford je izvršio prva mjerjenja raspršenja alfa-čestica na tankim folijama. U čitavom nizu eksperimenta Rutherford, Geiger i Marsden pokazali su da većina alfa-čestica prođe kroz tanke folije a da ne skrene sa svoga puta. Da bi objasnio ova opažanja, Rutherford je 1911 pretpostavio da se atom sastoji od pozitivno nabijene jezgre, koja sadrži gotovo čitavu masu atoma i čiji je radijus oko deset hiljada puta manji od radijusa atoma, i elektrona koji se kreću oko te jezgre.

Moseley je 1913 pokazao da je broj elektrona u atomu upravo jednak rednom broju dotičnog elementa u Mendelejevovu periodnom sistemu elemenata. Budući da je atom električki neutralan, pozitivni naboj jezgre mora biti jednak zbroju nabroja elektrona, pa je van den Broek 1913 istaknuo da redni broj elemenata zapravo predstavlja naboj atomske jezgre.

Radovi Rutherforda i njegovih suradnika, koji su nedvojivo utvrdili da postoji atomska jezgra i da se oko nje u velikoj udaljenosti kreću elektroni, ukazali su na potrebu da se u području atoma napuste principi klasične fizike. Nije to bio jedini udarac po osnovnim zasadima klasične fizike. Još 1900, u težnji da objasni toplinski zračenje, Max Planck je uveo hipotezu o diskontinuiranosti fizikalnih procesa. Planck je ispravno objasnio toplinski zračenje pretpostavivši da energija harmoničkog oscilatora, koji titra frekvencijom u može biti samo cijeli broj određenog kvanta energije, koji iznosi $\hbar\nu$, gde je \hbar Planckova konstanta.

Oslanjujući se na Planckovu kvantnu teoriju, na Rutherfordov model atoma i na eksperimentalne podatke o atomskim spektrima, N. Bohr je 1913 predložio kvantni model atoma i postavio osnove kvantne teorije atoma. Jednom revolucionarnom idejom riješen je problem stabilitetu atoma i objašnjeno mnoštvo spektroskopski utvrđenih činjenica. Od tada se fizika atoma i atomske jezgre dalje razvija, oslanjujući se na principe kvantne mehanike (Heisenberg, Schrödinger Dirac, de Broglie, Born, Jordan itd.).

Proučavanje prirodne radioaktivnosti dovelo je Boltwooda 1906 do otkrića novog elementa, koji je on nazvao joni. Uskoro se ustanovilo da su kemijski svojstva Jonija identična sa svojstvima torija. Razlikovali su se jedino u atomnoj tezini i u radioaktivnim svojstvima. Soddy i Fajans su ustanovili da je emisija alfa-čestica præčena promjenom kemijskih svojstava elementa koji emitira alfa-čestice i da ta promjena odgovara pomaku za dva stupca ulijevo u Mendelejevovu periodnom sistemu. Također su ustanovili da beta-radioaktivni raspad odgovara pomaku za jedan stupac, ali u suprotnom smjeru. Take bi dva uzorka koji bi se razlikovali za jedan alfa-raspad i za dva beta-raspada imali isti naboj i prema tome istu kemijsku svojstva, ali bi se razlikovali u atomnoj tezini. Za elemente istih kemijskih svojstava a različitim atomnim tezinama predložio je Soddy 1910 naziv izotopi (totoč, isos jednak, rotoc, topoc, topos mjesto). J. J. Thomson (1912) i Hönigschmidt (1914) pokazali su da postoje izotopi koji nisu radioaktivni (olovo i neon).

Soddy je 1917 pretpostavio da mogu postojati dva elementa iste atomne tezine i istog naboja koji se razlikuju samo u radioaktivnim svojstvima. Četiri godine kasnije Hahn je dokazao da prirodni radioaktivni element UZ (^{238}U) ima istu masu i isti naboj kao i UX₂, ali različita vrijeme raspada. Za takve tvari Soddy je predložio naziv izomeri (ιζόμερος, meros dio).

1919 Rutherford je bombardirajući dušik alfa-zrake opazio neke čestice koje nisu mogle biti rasprišene alfa-zrake jer su imale mnogo veći doseg. On je pokazao da su to protoni. Tako je bila izvršena prva nuklearna reakcija. Rezultat te reakcije je transmutacija dušika u kisik: $^{14}\text{N}(\alpha, p)^{15}\text{O}$ (v. *Nuklearne reakcije*).

Rutherfordovi eksperimenti ostvarili su davni san alkemičara, pretvaranje jednog elementa u drugi, ali su ujedno pokazali da se to pretvaranje nije moglo izvesti uz pomoć običajnih metoda klasične kemije ili fizike, jer je potrebno da jezgre koje stupaju u nuklearnu reakciju imaju veliku energiju kako bi mogle savladati odbojne električne sile. Također je postalo jasno da nije ekonomično koristiti se nuklearnim reakcijama za dobijanje plemenitih metala, jer je vjerojatnost da se nuklearna reakcija dogodi vrlo mala.

Ispitivanje nuklearnih reakcija krenulo je u velikim koracima naprijed kada je tridesetih godina našega stoljeća sagradeno nekoliko masina koje su mogle ubrzati nuklearne projektilje do energija od nekoliko miliona elektron-volti, što su za ono vrijeme bile vrlo velike energije (Cockcroft i Walton 1932, van de Graaf 1931, Lawrence i Livingston 1931, C. C. Lauritsen 1928).

SLOBODNI ATOM

Atomski spektari

Kemijski elementi na povisenoj temperaturi isijavaju i apsorbiraju elektromagnetske valove određenih frekvencija, koje obrazuju njihove spekture. Ti su spektari karakteristični za pojedine elemente i moraju stoga biti u vezi sa strukturu njihovih atoma. Studij spektara i njihovih promjena pod različitim utjecajima najvažniji je stoga način kojim se dobivaju informacije o toj strukturi.

Kontinuirani spektari. Užarena čvrsta i tekuća tijela emitiraju elektromagnetsko zračenje koje je karakterizirano ovim osobinama: 1. emisioni spektar je kontinuiran, on sadrži elektromagnetsko zračenje svih valnih dužina; 2. boja užarenog tijela zavisi isključivo o njegovoj temperaturi a ne zavisi o kemijskim osobinama tijela.

Na sl. 1 prikazana je spektralna raspodjela energije zračenja koje emitira užarena platina. Opoža se da se maksimumi u spektralnoj raspodjeli pomiču kako se mijenja temperatura. Wien je pokazao 1893 da su valna dužina koja odgovara maksimumu u raspodjeli energije (λ_{\max}) i temperatura (T) povezane relacijom:

$$\lambda_{\max} T = b, \quad b = 0,2897 \text{ cm} \cdot ^\circ \text{K.}$$

Frekvencija i valna dužina zračenja povezane su formулом $c = \lambda v$, gdje je c brzina svjetlosti. Jeans i Rayleigh su 1900 izveli formulu za energiju zračenja užarenih tijela koja glasi:

$$u_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} k T;$$

u_v je omjer promjene gustoće energije i pripadne promjene frekvencije, k je Boltzmannova konstanta, koja iznosi u jedinicama cgs-sistema $(1,38020 \pm 0,00007) \cdot 10^{-23}$ erg/ $^\circ \text{K}$, T je apsolutna temperatura.

Ta formula, izvedena na osnovu klasične statistike i klasične elektrodinamike sistema harmonijskih oscilatora kojima su shematisirani atomi, može objasniti samo raspodjelu energije zračenja velikih valnih dužina, dok za male valne dužine potpuno zatajuje.

Pretpostavivši da harmonijski oscilator ne može kontinuirano mijenjati svoju energiju, već da njegova energija može biti samo cijelobrojni višekratnik kvanta energije $h\nu$, Max Planck je 1900 izveo formulu koja glasi

$$u_v = \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1},$$

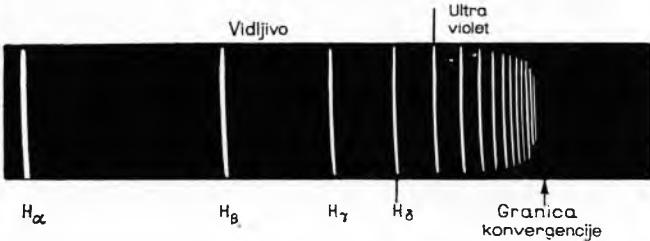
koja dobro objašnjava čitavu spektralnu raspodjelu i u potpunom je skladu sa iskustvom. Planckova konstanta $h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$ erg · sek je osnovna konstanta kvantne fizike.

Linijski spektari. Za razliku od spektara čvrstih i tekućih tijela, emisioni spektar plinova (ukoliko gustoće nisu abnormalno visoke) sastoji se od diskretnih linija određenih valnih dužina. Takvi spektari se zovu linijski emisioni spektari i karakteristični su za dani kemijski element.

Još 30-tih godina prošlog stoljeća Kirchhoff i Bunsen istakli su da se kemijski elementi mogu identificirati na osnovu njihovih

spektara. Štaviše, oni su ustanovili nepoznate linijske spekture ustvrdili da te linije potječu od do tada nepoznatih elemenata. Tako su otkriveni rubidij i cezij. Na sl. 2 prikazan je emisioni spektar vodika.

J. N. Fraunhofer je opazio 1814 da se u spektru svjetlosti užarenih čvrstih tijela iza prolaska kroz neki plin pojavljuju tamne linije. Prema tome plin apsorbira svjetlost nekih valnih dužina. Kirchhoff je 1859 ustanovio da plin apsorbira svjetlost onih valnih dužina koju sam može emitirati.



Sl. 2. Emisioni spektar vodika

Prvi pokušaj da sistematizira golemi spektroskopski materijal napravio je Balmer 1885 u jednom članku o spektralnim linijsama vodika. Valne dužine četiri vodikovih linija, H_α (crvene), H_β (zelene), H_γ (modre) i H_δ (ljubičaste) bile su poznate sa velikom tačnošću zahvaljujući preciznim mjerjenjima Ångströma. Balmer je ustanovio da su valne dužine tih linija dane jednostavnom formulom

$$\lambda = C \frac{m^2}{m^2 - 2^2},$$

gdje je $C = 3645,6 \cdot 10^{-8}$ cm, a m je cijeli broj ≥ 3 . Slaganje između Balmerovih vrijednosti i Ångströmovih mjerjenja bilo je izvanredno (v. tabl. 1).

Tablica 1

Linija	m	Valna dužina, eksperimentalna	Valna dužina, teoretska
H_α	3	6562,10 Å	6562,08 Å
H_β	4	4860,74	4860,80
H_γ	5	4340,1	4340,0
H_δ	6	4101,2	4101,3

Balmer je predskazao da postoje linije koje odgovaraju brojevima $m = 7, 8, \dots$, a da vjerojatno postoje i serije linija dane općenitom formulom $\lambda = C \frac{m^2}{m^2 - n^2}$, gdje je n također neki cijeli broj.

Sada je uobičajeno pisati Balmerovu formulu u nešto izmijenjenom obliku:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

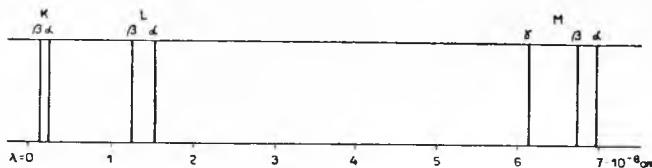
R se zove Rydbergova konstanta. Svaka serija je omedena. Granica serije dana je izrazom $\frac{1}{\lambda} = R \frac{1}{n^2}$.

Balmerova predskazivanja su se obistinila. 1908 je Paschen pronašao u infracrvenom dijelu vodikova spektra seriju koja je bila dobro opisana Balmerovom formulom sa $n = 3$. 1914 Lyman je našao u ultravioletnom području seriju sa $n = 1$, a zatim su Brackett (1922) i Pfund (1924) našli serije sa $n = 4$ i $n = 5$.

Rendgenski spektari. Tipičan rendgenski spektar, koji nastaje kočenjem brzih elektrona u antikatodi, prikazan je na sl. 3. Spektar se sastoji od kontinuiranog dijela i od karakterističnih linija. Spektar je ograničen prema manjim valnim dužinama. Granična valna dužina zavisi samo o naponu između katode i antikatode rendgenske cijevi.

Oštре линије superponirane kontinuiranom spektru karakteristične су за материјал антикатоде. Karakteristični rendgenski spektar volframa prikazан је на сл. 4. Опаžа се неколико различитих скупина линија. Линије које имају највећу фреквenciju i које су према томе најпродорније зову се линије K. Затим долaze линије L, M, N итд. Moseley je 1913 открио да измеđu rednog броја хемијског елемента i valne дужине njego-

vih карактеристичних рендгенских зрака постоји веза $\frac{1}{\lambda} \sim Z^2$. Рендгенски спектри могу послужити да се одреди redni број неког хемијског елемента.



Sl. 4. Rendgenski spektar volframa

Struktura atoma

Rutherfordov i Bohrov model atoma. Испитивање распуштања алфа-честица на танким фолијама навело је Ернеста Рutherforda (1911) на претпоставку да се атом састоји од атомске језгре која је позитивно набијена и од негативно набијених честица, електрона, који се крећу око језгре у великом удаљености. Мјережа су показала да је радијус атомске језгре реда величине 10^{-12} см, а удаљеност између атомске језгре и електрона реда величине 10^{-8} см. Будући да је атом нутралан, набој је атомске језгре jednak zbroju naboba elektrona. Како сваки електрон има набој $e = -4,8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatskih cgs-jedinica, iznosi набој атомске језгре око које кружи Z elektrona $Z \cdot 4,8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatskih cgs-jedinica. Rutherfordov model атома сличи на Sunčev систем: атомска језга одговара Сунцу а електрони планетима.

Овај модел атома, међутим, nije у складу са основним принципима класичне физике. Kad se elektron giba po kružnici oko атомске језгре, energija je атома одредена радијусом te kružnice. Kad se elektron giba po elipsi, energija je одредена великим полусом elipse. Што је energija veća to veći je радијус kružnice или полус elipse po kojoj se giba elektron. Gibanje elektrona oko атомске језгре je убрзано гibanje. Svaki набој који се убрзано гiba prema класичној fizici zrači energiju. Trebalo bi da elektron који се гiba око атомске језгре neprestano gubi energiju zračenjem, da se uslijed тога гiba po putanji sve manjeg i manjeg radijusa i da konačno padne na атомску језгу. Rutherfordov атом je према класичној fizici, dakle, nestabilan. Naprotiv, u природи атоми покazuју naročitu stabилност. Атоми jedног хемијског елемента имају uvijek ista svojstva. То je suprotно класичној fizici, према којој bi se електрони могли око атомске језгре kretati u svim mogućim elipsama.

Niels Bohr je 1913, primjenivši na атом Planckovu kvantnu hipotezu, objasnio i stabилност атома i атомске спектре. Bohrova теорија атома se оснива на ovim postulatima:

1. Атоми se mogu nalaziti samo u određenim *kvantnim stanjima*. Svако stanje je karakterizirano energijom, величином putanje po којој se elektron giba око атомске језгре i nizom drugih физикалних величин. U tim kvantnim stanjima атоми ne zrače energiju.

2. Prepušteni sami себи, атоми se nalaze u kvantnom stanju najniže moguće energije. Такво stanje se зове *stabilno stanje*. Vanjskim utjecajem može se атом уzbuditi i on prelazi u kvantno stanje više energije. Energija potrebna да атом prede u više kvantno stanje jednaka je razlici energija konačnog i početnog kvantnog stanja. Ако се атом налази у неком kvantnom stanju više energije, он се сам од себе преци у kvantno stanje niže energije i pri tom се emitirati kvant elektromagnetskog zračenja čija

je energija jednaka razlici energija početnog i konačnog kvantnog stanja.

Označi li se frekvencija emitiranog ili apsorbiranog elektromagnetskog zračenja sa v a energije kvantnih stanja sa E_m odnosno E_n , Bohrov se drugi postulat može napisati u obliku:

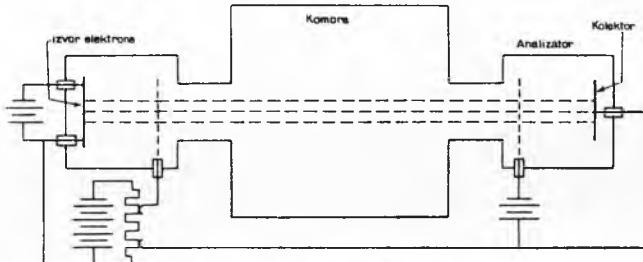
$$\hbar v = E_m - E_n$$

$$v = \frac{E_m - E_n}{\hbar}.$$

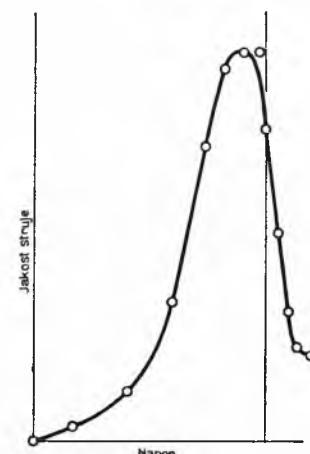
gdje je \hbar Plackova konstanta.

Direktnu verifikaciju Bohrova postulata dali su 1913 eksperimenti Francka i G. Hertza. Eksperimentalni uređaji prikazani su на сл. 5. Elektroni emitirani iz volframove niti od koje je načinjena katoda ubrzani su električnim naponom između katode i rešetke. Njihova energija može se kontinuirano mijenjati time što se mijenja taj napon. Da bi ispitali sudare elektrona sa atomima, Franck i Hertz pustili su da brzi elektroni prolaze kroz komoru испunjenu živinim parama. Ako je pritisak živinih para u komori dovoljno nizak, elektroni će preći komoru doživjevši само jedan ili najviše nekoliko sudara. Prošavši kroz komoru, elektroni padaju na anodu — kolektor. Jakost struje u zavisnosti o električnom naponu, tj. o energiji elektrona, prikazana je на сл. 6. Kad je energija elektrona malena, oni se odbijaju od atoma žive kao od elastične kuglice. Kad energija elektrona dostigne vrijednost jednaku razlici energija izmedu prvog pobudjenog i osnovnog stanja атома žive, dolazi do neelastičnog sudara. Struja naglo oslabi, a атоми живе prelaze u pobudeno stanje. Umnožak eV_1 , gdje je e naboj elektrona a V_1 električni napon koji odgovara prvom smanjenju struje, jednak je $\hbar v$. Povećavajući i dalje električni napon V , opaža se da postoji čitav niz napona V_1, V_2, V_3, \dots pri kojima dolazi do neelastičnih sudara. Diskontinuirane vrijednosti eV_i odgovaraju energijama pobudjenih stanja атома.

Prema Rutherfordovu modelu атома elektroni naboba e gibaju se oko атомске језгре naboba $Z e$ po kružnicama ili elipsama.



Sl. 5. Eksperimentalni uređaj Francka i Hertza



Sl. 6. Odnos napona i jakosti struje u pokušima Francka i Hertza

Energija elektrona који се гiba po kružnici polumjera r jednaka je $-Ze^2/2r$. Prema Bohrovu modelu атом se може налазити само u nekim stanjima odredene energije (energija je kvantizirana), па су према томе u Bohrovu modelu moguće samo neke putanje (polumjeri су kvantizirani). Polumjer putanje elektrona u vodikovу атому може poprimiti само vrijednosti dane izrazom

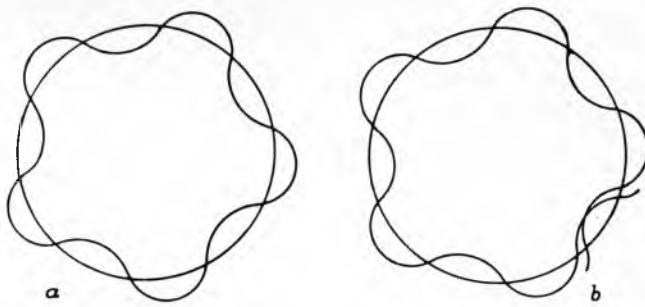
$$r = 0,53 \cdot 10^{-8} n^2 \text{ cm},$$

gdje je n cijeli broj 1, 2, 3, ... Broj n se зове *kvantni broj*.

U Bohrovu modelu zadržan je појам putanje. По том putanju гибају се elektroni i предpostavlja се да су i положај i количина гibanja (impuls) elektrona u svakom času poznati. Međutim, način kako elektron zrači energiju (2. Bohrov postulat) principijelno se razlikuje od klasičnih predodžbi. To pokazuje da upotreba

pojma »putanja« u atomskoj fizici uopće nije ispravna. U mikrovjetu čak nije moguće istovremeno tačno izmjeriti položaj i impuls čestice. U principu se položaj čestice može odrediti tako da se ona obasjava zračenjem vrlo kratke valne dužine; što je valna dužina kraća to je položaj tačnije određen. Međutim, pri promatranju položaja čestice takvim »supermikroskopom« impuls čestice se promjeni uslijed uzajamnog djelovanja kvanta zračenja i čestice. Budući da je impuls kvanta zračenja jednak \hbar/λ , gdje je λ valna dužina, promjena impulsa čestice u toku procesa mjerjenja to je veća što je valna dužina zračenja manja. Dakle, što je tačnije određen položaj, to je netačnije određen impuls. Prema Heisenbergovu principu neodredenosti (1927) produkt neizvjesnosti u poznавању impulsa i položaja veći je ili jednak Planckovoj konstanti \hbar .

De Broglie je 1924 postavio hipotezu da se svakoj čestici u gibanju može pridružiti valna dužina $\lambda = h/p$ i frekvencija $v = E/h$. Davisson i Germer su 1927 eksperimentalno utvrdili pojavu ogiba elektrona i tako dokazali ispravnost ove hipoteze. Elektronu koji se giba u atomu treba pridružiti stojni val, a budući da se val na kružnici periodički ponavlja, mora se na opsegu kružnice nalaziti cijeli broj valnih dužina (sl. 7a), jer bi inače u jednoj tački morao titrati imati dva različita stanja faza, a to je nemoguće (sl. 7b). Zato za n valnih dužina λ na opsegu kružnice radijusa r mora biti $2\pi r = n\lambda$, $n = 1, 2, 3 \dots$



Sl. 7. Tumačenje kvantizacije staza u atomu

Na ovaj način je iz de Broglieve hipoteze neposredno proizašla potreba za kvantizacijom staza, energija, kutne količine gibanja i drugih mjerljivih fizikalnih veličina.

Kvantni uvjet za kutnu količinu gibanja p_ϕ i kut ϕ čestice koja se giba po kružnici glasi:

$$\int_0^{2\pi} p_\phi d\phi = n\hbar.$$

Odatle slijedi da je $p_\phi = n \frac{\hbar}{2\pi} = n\hbar$,

gdje je \hbar oznaka za $\frac{\hbar}{2\pi}$ (čitaj: ha precrtno).

Kutna količina gibanja može poprimiti samo diskretne vrijednosti: $\hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$

Ukupna energija fizikalnog sistema što ga tvore atomska jezgra i elektron kad se elektron giba oko atomske jezgre po elipsi iznosi:

$$E = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\phi^2 \right) - \frac{Ze^2}{r},$$

gdje su r i ϕ polarne koordinate, a

$$p_r = m \frac{dr}{dt}, \quad p_\phi = mr^2 \frac{d\phi}{dt},$$

gdje je m masa elektrona. Kvantni uvjeti glase:

$$\oint p_r dr = n_r \hbar, \quad \oint p_\phi d\phi = n_\phi \hbar.$$

Budući da je kutna količina gibanja konstantna, bit će

$$p_\phi = n_\phi \hbar.$$

Uvrštavanjem se dobija izraz za energiju atoma:

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{(n_r + n_\phi)^2}.$$

n_r se zove *radikalni kvantni broj*, a n_ϕ se zove *kvantni broj kutne količine gibanja*. Suma $n_r + n_\phi$ se označava sa n i zove se *glavni kvantni broj*.

Energija elektrona koji se giba po elipsi može se izraziti uz pomoć velike poluosu a :

$$E = -\frac{Ze^2}{2a},$$

pa je odatle:

$$a = n^2 \frac{\hbar^2}{m Ze^2},$$

a mala poluoš:

$$b = a \frac{n_\phi}{n}.$$

Za dani glavni kvantni broj n , kvantni broj kutne količine gibanja n_ϕ može poprimiti sve vrijednosti od 1 do n . $n_\phi = 0$ predstavlja bi u ovoj zornoj slici Bohrova modela atoma gibanje elektrona po pravcu i elektron bi prolazio kroz atomsku jezgru. Zato je $n_\phi = 0$ odbačeno. Što je n_ϕ veći to sličnija je putanja elektrona kružnici. Za $n_\phi = n$ elektron se giba po kružnici.

Ako se jedan elektron giba oko atomske jezgre naboja Z , kvantna stanja koja pripadaju istom glavnom kvantnom broju n imaju istu energiju. Sva kvantna stanja koja imaju isti n čine *ljsuku*. Ljsuka najniže energije zove se ljsuka K ($n = 1$). Zatim dolaze redom:

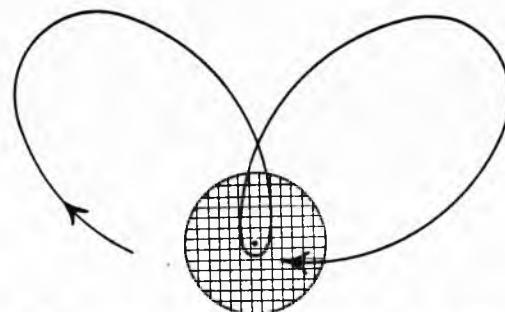
ljsuke	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	...
<i>n</i>	2	3	4	5	...

Običaj je da se različite vrijednosti kvantnog broja n_ϕ označavaju slovima:

n_ϕ	1	2	3	4	5	6	7	...
simbol	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	...

Slova *s*, *p*, *d* i *f* su početna slova engleskih riječi sharp (oštar), principal (glavni), diffuse (difuzni) i fundamental (fundamentalni), koje su se upotrebljavale u spektrometriji.

U atomu koji se sastoji od atomske jezgre naboja Ze i Z elektrona nije energija vanjskog elektrona jednaka za sve elipse jednako velike poluosu. Giba li se elektron po izduženoj elipsi u čijem je jednom žarištu jezgra, onda on dijelom svoje putanje dolazi bliže atomske jezgre nego što su neke unutrašnje ljsuke. Taj elektron je čvrše vezan uz atomsku jezgru i njegova energija je niža, jer je za njega efektivni naboje jezgre veći nego za elektron koji se kreće po gotovo kružnoj putanji izvan svih ostalih ($Z-1$) elektrona. Za vanjski elektron u kružnoj putanji efektivni je naboje atomske jezgre samo e (sl. 8). Energija vanjskih elektrona



Sl. 8. Gibanje elektrona u atomu po izduženoj eliptičnoj stazi

koji se gibaju po eliptičnim stazama snizuje se u poređenju s energijama elektrona u vodikovu atomu. Efekt je to veći što je veći naboje atomske jezgre i što je niži kvantni broj n_ϕ . Na sl. 9 prikazane su energije kvantnih stanja vodikova atoma i atoma alkalijskih metala (litija, natrija, kalija, rubidija i cezija) za $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ i 7 . Za $Z = 1$ energija zavisi jedino o n . Kako Z raste tako *s*-elektroni postaju sve jače i jače vezani. Sličan efekt, samo nešto manje izrazit, opaža se i za *p*-elektrone.

Magnetski kvantni broj, Stern-Gerlachov eksperiment i spin elektrona. Svakoj zatvorenoj električnoj struji pripada određeni magnetski moment μ . Elektronu koji se okreće oko atomske jezgre po nekoj zatvorenoj putanji pripada *magnetski moment*

$$\mu = n_\varphi \frac{e\hbar}{2mc} = n_\varphi \mu_B$$

Veličina μ_B se zove *Bohrov magneton*.

Potencijalna energija atoma u slabom magnetskom polju H iznosi:

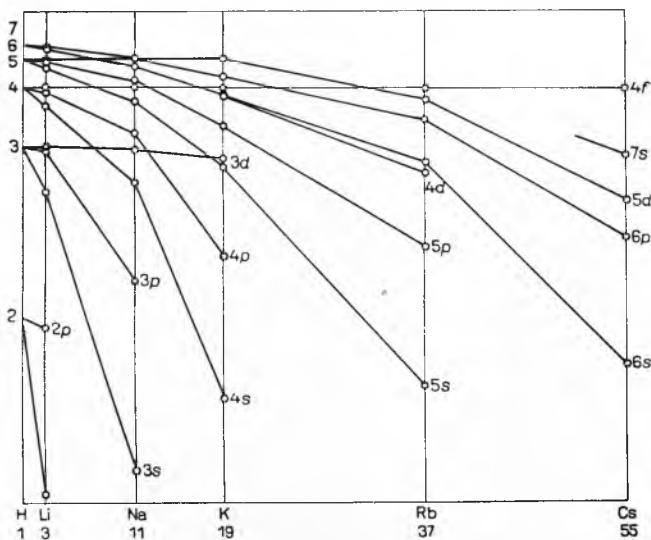
$$E = -\mu H \cos \alpha = -n_\varphi \mu_B H \cos \alpha,$$

gdje je α kut što ga čine magnetsko polje H i magnetski moment μ . Energija zavisi o kutu α , i kad bi taj kut mogao poprimiti sve vrijednosti od 0 do π , energija bi se mogla kontinuirano mijenjati od $-\mu H$ do $+\mu H$. Ta kontinuiranost morala bi se očitovati i u atomskom spektru. Atomski spektri su, međutim, oštiri linijski spektri, a to pokazuje da se magnetski momenti atoma, odnosno Bohrove putanje elektrona, mogu prema vanjskom magnetskom polju H orijentirati samo tako da im je projekcija na smjernicu polja član diskretnog niza $m_{n_\varphi} \hbar$, gdje je m_{n_φ} cij broj iz intervala $[-n_\varphi, n_\varphi]$. Broj m_{n_φ} zove se *magnetski kvantni broj*. Svakom pojedinom magnetskom kvantnom broju pripada određeno kvantno stanje. Kvantna stanja se prema tome karakteriziraju trima kvantnim brojevima: n , n_φ i m_{n_φ} .

Kutna količina gibanja je *prostorno kvantizirana*. Prostorna kvantizacija ne zavisi o jakosti magnetskog polja; ona ostaje i onda kad jakost magnetskog polja teži nuli, ali tada sva stanja istog n i n_φ uz makar kakav m_{n_φ} — a tih stanja ima $2n_\varphi + 1$ — imaju istu energiju. Kaže se da su ta kvantna stanja *degenerirana*.

Postojanje prostorne kvantizacije može se najprikladnije dokazati pokusom koji su 1921 izveli Stern i Gerlach. Oni su ispitivali ponašanje snopa atoma koji prolazi kroz nehomogeno magnetsko polje. Nehomogeno magnetsko polje djeluje na atome koji imaju magnetski moment tako da otklanja snop od njegova početnog smjera silom koja zavisi o kutu što ga čine magnetski moment atoma i smjer magnetskog polja. Kad bi taj kut mogao poprimiti sve vrijednosti od 0 do π , na fotografskoj ploči okomicoj na smjer atoma prije ulaza u nehomogeno magnetsko polje ostala bi raspodjela pogodaka koja bi kontinuirano opadala od sredine prema krajevima. Pokus, međutim, pokazuje samo nekoliko oštih linija, čiji je broj povezan sa kutnom količinom gibanja atoma.

Ispitujući magnetske momente atoma srebra i njihove orijentacije u prostoru, Stern i Gerlach su opazili da na fotografskoj ploči ostaju samo dva simetrično raspoređena traga. Kad bi n_φ atoma srebra u osnovnom stanju bio jednak 1, trebalo bi da se pojavi i treći, centralni trag. Stern-Gerlachov pokus se može objasniti kad se dopuste i one kutne količine gibanja koje su polucjelobrojni višekratnik od \hbar , tj. $\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar \dots$



Sl. 9. Energije kvantnih stanja atoma vodika i alkalijskih metala

Atom srebra ima u osnovnom stanju kutnu količinu gibanja jednaku $\frac{1}{2}\hbar$, a projekcije kutne količine gibanja u smjer magnetskog polja su $m_s = +\frac{1}{2}\hbar$ i $m_s = -\frac{1}{2}\hbar$. Uhlenbeck i Goudsmit pretpostavili su (1926) da se ukupna kutna količina gibanja atoma sastoji od orbitalne kutne količine gibanja $n_\varphi \hbar$ i kutne količine gibanja $s \hbar = \frac{1}{2}\hbar$ koja dolazi uslijed vrtnje elektrona oko svoje osi. Elektron se ne giba samo oko atomske jezgre već i oko svoje vlastite osi. Vlastita kutna količina gibanja elektrona zove se *spin*. Prema egzaktnoj kvantnoj mehanici orbitalne kutne količine gibanja mogu poprimiti i vrijednost nula. Umjesto kvantnog broja n_φ uvodi se novi *kvantni broj orbitalne kutne količine gibanja* l , koji poprima vrijednosti 0, 1, 2, 3, 4, ... Magnetski kvantni broj, dakako, sada može poprimiti makar koju vrijednost iz skupa: $-l, -l+1, -l+2, \dots 0, 1 \dots l-1, l$.

Ukupna kutna količina gibanja atoma označava se sa \vec{J} , a jednaka je vektorskom zbroju orbitalnih kutnih količina gibanja i spinova svih elektrona u tom atomu:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^Z (\vec{l}_i + \vec{s}_i).$$

Elektron ima i *vlastiti magnetski moment* koji iznosi

$$\mu = \frac{e}{2mc} \hbar = \mu_B.$$

Treba naglasiti da je magnetski moment elektrona dva puta veći od one vrijednosti koju bi morao imati po klasičnoj relaciji između kutne količine gibanja i magnetskog momenta.

Paulijev princip. Stanje elektrona koji se giba u polju atomske jezgre karakterizirano je kvantnim brojevima n , l , m_l i m_s . Stanje najniže energije je stanje sa $n = 1$ i $l = 0$; zove se stanje $1s$. Prema tome moglo bi se pomisliti da je stanje najniže energije, osnovno stanje atoma, ono stanje u kojem se svi njegovi elektroni, pa ma koliko ih on imao, nalaze u stanju $1s$. Iz takve pretpostavke slijedi jednolika, a ne periodična promjena svojstava kemijskih elemenata. Periodni sistem elemenata, a takoder i atomski spektri, ne mogu se nikako dovesti u sklad sa pretpostavkom da se svi elektroni nekog atoma u osnovnom stanju nalaze u stanju $1s$.

Elektroni su u atomu raspoređeni po kvantnim stanjima u skladu s principom što ga je formulirao W. Pauli (1925) i koji glasi: isključeno je da u atomu budu dva elektrona sa istim skupom kvantnih brojeva (n, l, m_l, m_s).

Zbog Paulijeva principa samo se određeni broj elektrona može nalaziti u jednoj ljesuci. Npr. u ljesuci K , $n = 1$, mogu se nalaziti najviše dva elektrona: prvi ima $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = \frac{1}{2}$, a drugi $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$. U ljesuci L , $n = 2$, može se nalaziti najviše osam elektrona: prvi ima $n = 2, l = 1, m_l = 1, m_s = \frac{1}{2}$, drugi $n = 2, l = 1, m_l = 1, m_s = -\frac{1}{2}$, treći $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = \frac{1}{2}$, četvrti $n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$ peti $n = 2, l = 1, m_l^2 = -1, m_s = \frac{1}{2}$, šesti $n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$, sedmi $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = \frac{1}{2}$ i osmi $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$.

Općenito, u ljesuci sa glavnim kvantnim brojem n ima mjesta za najviše $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ elektrona.

Tako u ljesku K mogu stati dva elektrona, u ljesku L osam elektrona, u ljesku M 18 elektrona, u ljesku N 32 elektrona itd.

Skup kvantnih stanja istog n i l zove se *podljuska*. U jednoj podljusci može biti najviše $2(2l+1)$ elektrona. Tako u podljusci $2p$ i u podljusci $3p$ može biti po 6 elektrona.

Kada ljeska ili podljuska sadrži maksimalni broj elektrona kaže se da je *popunjena*. Svaka podljuska označuje se simbolom (nl) , a broj elektrona u danoj podljusci eksponentom. Tako npr. $2p^2$ znači dva elektrona u podljusci $n = 2, l = 1$.

Osnovno stanje atoma je ono stanje u kojem su elektroni raspoređeni po energetski najnižim mogućim kvantnim stanjima u skladu sa Paulijevim principom.

Atomske jedinice. Prikladno je u atomskoj fizici izabrati takav sistem jedinica u kojem osnovne konstante imaju jedno-

stavne vrijednosti. Hartree je 1926 predložio da se racionalizira noj Planckovoj konstanti $\frac{\hbar}{2\pi} = \hbar$, masi elektrona m i naboju elektrona e prida vrijednost jedan.

U atomskoj fizici značajne su još tri veličine. Jedna je *brzina svjetlosti*: $c = 2,997\ 929 \cdot 10^{10}$ cm sek $^{-1}$. Druga je *Sommerfeldova bezdimenzionalna konstanta fine strukture*: $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 137,0377$

(11). (Brojevi u zagradama predstavljaju vjerovatnu pogrešku faktora dekadske potencije izraženu u milijuntinama). Treća je *Rydbergova konstanta* za beskonačnu masu, koja iznosi $R_\infty = 109\ 737,309$ cm $^{-1}$ (0,11). Ako se te tri veličine uzmu kao osnovne u sistemu jedinica, mogu se atomske jedinice za dužinu, vrijeme, brzinu itd. izraziti u obliku $e^x \hbar^y m^z$, gdje su x, y i z pozitivni ili negativni cijeli brojevi. Hartreeev sistem jedinica predstavlja prirodnji sistem jedinica utoliko što je direktno povezan sa »vodikovim atomom«. Pod »vodikovim atomom« razumijevamo idealizirani atom sastavljen od jednog elektrona koji se nerelativistički giba oko protiona beskonačne mase. Atom vodika razlikuje se od »vodikova atoma« utoliko što treba uključiti relativističke efekte i efekte zbog konačne mase protona.

Atomske jedinice jesu: jedinica dužine a_0 (radijus prve Bohrove orbite »vodikova atoma«) $= \frac{\hbar^2}{me^2} = 5,291\ 71 \cdot 10^{-9}$ cm (11), jedinica za vrijeme: t (vrijeme da elektron pređe jedan radijan po prvoj Bohrovoj orbiti) $= \frac{\hbar^3}{me^4} = 2,418\ 881 \cdot 10^{-17}$ sek (2,7), jedinica za energiju (potencijalna energija interakcije između elektrona i jezgre »vodikova atoma«) $= \frac{e^2}{a_0} = m \frac{e^4}{\hbar^2} = 4,359\ 18 \cdot 10^{-11}$ erg (70).

Sve gore navedene numeričke veličine predstavljaju najbolje vrijednosti izvedene na osnovu svih do sada izvršenih mjerena. Poželjno je ograničiti se samo na ona mjerena koja određuju osnovne konstante bez iskorištenja atomske teorije. Numeričke vrijednosti za osnovne konstante dobijene na osnovu »neatomske eksperimenta« jesu:

$$\begin{aligned}\hbar &= (1,0542 \pm 0,0002) \cdot 10^{-27} \text{ erg sek}, \\ e &= (4,8026 \pm 0,0005) \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatskih cgs-jedinica}, \\ m &= (9,107 \pm 0,001) \cdot 10^{-28} \text{ g}, \\ \alpha^{-1} &= (137,02 \pm 0,02).\end{aligned}$$

Atomske težine. Postoje tri različite skale uz pomoć kojih su se do sada izražavale atomske težine. Prva je apsolutna skala, koja se temelji na standardnom kilogramu. Druga je fizička skala, koja uzima da je masa stabilnog izotopa kisika čiji je ukupni broj nukleona jednak 16 jednak 16 jedinica. Treća je kemijska skala, koja uzima da je srednja vrijednost atomske mase »prirodnog« kisika, tj. kisika koji sadrži izotope ^{16}O , ^{17}O i ^{18}O , jednak 16 jedinica.

Prema Avogadrovu zakonu, ako različiti plinovi istog pritiska i temperature zauzimaju isti volumen, oni sadrže isti broj molekula. Broj molekula u jednom gram-molu je važna prirodna konstanta i zove se *Avogadrovo broj*. On je jednak $(6,024\ 72 \pm 0,000\ 06) \cdot 10^{23}$. Kad se zna Avogadrovo broj, može se izračunati masa atoma. U 2,016 g vodika, što čini jedan gram-mol vodika, nalazi se $6,024\ 72 \cdot 10^{23}$ molekula. Svaka molekula vodika sastoji se od dva atoma, pa je prema tome masa vodikova atoma približno $1,67 \cdot 10^{-24}$ g. Mase svih ostalih atoma mogu se odrediti ako je poznata njihova relativna težina prema vodiku.

Druge skale imaju znatne prednosti pred prvom. Kad se jedinice prikladno odaberu, masa atoma može biti vrlo približno jednak broju nukleona u atomskoj jezgri i, što je osobito važno, mase se mogu izraziti sa daleko većom tačnošću (1 u 10^7) u relativnim nego u apsolutnim jedinicama (tačnost 3 u 10^6).

Paralelna upotreba fizičke i kemijske skale ima za posljedicu nepotrebnu zbrku, a što je daleko gore, potrebno je da postoje po dvije vrijednosti za univerzalne konstante kao što su Avogadrovo broj, Faradayjeva konstanta itd. Kemijska skala nije čvrsta i mijenja

se kako se povećava naše znanje o relativnim proporcijama različitih izotopa kisika. Jednostavno rješenje da se primjeni samo fizičkalna skala nije prihvatljivo u kemiji, jer bi sve veličine trebalo mijenjati za 0,0275%, a to je mnogo više nego što je tačnost sa kojom su sada poznate te veličine u kemiji.

Fizičar A. O. C. Nier (USA) i kemičar A. Öhlander (Švedska), članovi Međunarodne komisije za atomske težine, predložili su da se za skalu atomske težine uzme jedinica definirana kao $1/12$ mase atoma izotopa ugljika čija jezgra ima 12 nukleona. Jedinica definirana na ovaj način je za $0,0318\%$ veća od dosadašnje jedinice u fizičkalnoj skali i za $0,0043\%$ veća od one u kemijskoj skali. Novu jedinicu prihvatali su fizičari na kongresu za čistu i primijenjenu fiziku u Ottawi 1960., a kemičari na Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju u Montrealu 1961. Upotreba nove jedinice izaziva vrlo male promjene u dosadašnjim veličinama u kemiji. Dosadašnje atomske težine u kemiji mogu se pretvoriti u nove atomske težine množenjem sa faktorom $1,000\ 043$. Nova skala pruža znatne prednosti i fizičarima utoliko što je najvažniji substandard u određivanju mase spektrografom masa bio upravo ^{12}C . Omjer mase ^{12}C i ^{16}O na nesreću nije mogao biti dovoljno tačno izmjerен, pa je ta okolnost utjecala i na tačnost kojom su bile određene mnoge atomske mase.

Vodikov atom

Bohrova teorija atoma zasniva se na kvantnim postulatima koji modificiraju zakone klasične fizike tako da rezultati teorije budu u skladu sa iskustvom. Valna mehanika pokazuje da su kvantni uvjeti posljedica de Broglieve hipoteze, koja je eksperimentalno potvrđena, i time uklanja iz kvantne fizike stanovitu proizvoljnost u postavljanju kvantnih uvjeta koja se osjeća u Bohrovoj teoriji. Povrh toga, relativistička formulacija valne mehanike dovodi neprisiljeno do fine strukture spektralnih linija, objašnjava spin elektrona i tumači niz drugih pojava atomske prirode koje Bohrova teorija ne može obuhvatiti.

Schrödingerova nerelativistička jednadžba. Valna jednadžba ravnog vala elongacije Ψ i valne dužine λ koji putuje kroz neprekinuto i homogeno sredstvo glasi:

$$\Delta\Psi + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \Psi = 0.$$

Za valove materije vrijedi de Broglieva relacija $\lambda = h/mv$, gdje je m masa čestice koja se giba brzinom v . Energija čestice je

$$E = V + \frac{mv^2}{2},$$

označi li se sa V njena potencijalna energija. Primjenivši ove dvije posljednje formule na valnu jednadžbu, Schrödinger je 1926 postavio svoju nerelativističku jednadžbu za valove materije:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0.$$

Prema Bornovoj interpretaciji $|\Psi|^2 dt$ ili, što je isto, $\Psi \Psi^* dt$ predstavlja vjerovatnost da se čestica nađe u određenom elementu volumena dt . Po toj interpretaciji moraju rješenja valne jednadžbe zadovoljavati uvjet

$$\int \Psi \Psi^* dt = 1$$

ako se integracija izvrši po čitavom prostoru u kojem se čestica mora nalaziti. Osim što rješenja moraju na takav način biti normalizirana, ona moraju biti neprekinuta, jednoznačna, posvuda konačna i jednak nuli u beskonačnosti. Zbog ovih očiglednih fizičkih uvjeta matematička rješenja valne jednadžbe nisu moguća za bilo koje vrijednosti od E nego samo za niz diskretnih vrijednosti. Tako *kvantizacija energije* atoma izlazi prirodno iz općih, eksperimentalno direktno potvrđenih principa.

Nerelativistička teorija vodikova atoma. Ponašanje fizičkalnog sistema koji se sastoji od elektrona mase m i naboja e i atomske jezgre beskonačne mase i naboja Ze između kojih djeluje električna sila Ze^2/r opisano je valnom funkcijom Ψ . Valna funkcija Ψ određena je Schrödingerovom jednadžbom, koja za elektron potencijalne energije $-\frac{Ze^2}{r}$ glasi:

$$\Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Z e^2}{r} \right) \Psi = 0,$$

odnosno u Hartreejevu sistemu

$$\Delta \Psi + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) \Psi = 0,$$

gdje je Δ Laplaceov operator $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$, a E je energija fizičkog sistema.

Schrödingerova jednadžba se može riješiti tako da se separira u sfernim polarnim koordinatama. Kad se ishodište sfernog polarnog sustava izabere tako da se podudara s atomskom jezgrom, može se rješenje jednadžbe napisati u obliku:

$$\Psi = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi),$$

gdje su r , ϑ i φ koordinate elektrona.

Schrödingerova se jednadžba dakle raspada u tri nezavisne diferencijalne jednadžbe. Prva jednadžba sadrži samo varijablu φ i glasi:

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = \text{konstanta.}$$

Označi li se ta konstanta sa $-m_l^2$, bit će

$$\Phi = \exp i m_l \varphi.$$

Da bi funkcija Φ bila jednoznačna, mora m_l biti pozitivan ili negativan cijeli broj. Druga jednadžba glasi:

$$-\frac{m_l^2}{\sin^2 \vartheta} + \frac{1}{\Theta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\Theta}{d\vartheta} \right) = \text{konstanta.}$$

Odabere li se za tu konstantu vrijednost $-l(l+1)$, gdje je $l = 0, 1, 2, 3 \dots$, i ograniči li se m_l na vrijednosti $m_l = -l, -l+1, -l+2 \dots l-2, l-1, l$, bit će rješenje jednoznačno:

$$\Theta = P_l^{m_l} (\cos \vartheta) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \cos^2 \vartheta)^{\frac{l}{2}} m_l \frac{d^{l+m_l}}{d(\cos \vartheta)^{l+m_l}} (\cos^2 \vartheta - 1)^l.$$

$P_l^{m_l}(\cos \vartheta)$ zovu se pridruženi Legendreovi polinomi.

Prodot $\Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$ označava se simbolom Y_{lm_l} i zove se kugljina valna funkcija. Ispravno normirane kugline valne funkcije glase:

$$Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-m_l)! (2l+1)}{(l+m_l)! 4\pi}} P_l^{m_l}(\cos \vartheta) e^{i m_l \varphi}.$$

Kugline funkcije su usko povezane sa kutnim količinama gibanja. Kutna količina gibanja nekog fizičkog sistema oko osi z dana je izrazom $L_z = (\vec{r} \times \vec{p})_z = (x p_y - y p_x)$. U kvantnoj mehanici ta mjerljiva fizikalna veličina postaje operator, koji u Hartreejevim jedinicama glasi: $-i(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x})$. Kvadrat kutne količine gibanja je također u kvantnoj mehanici operator i glasi:

$$L^2 = - \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 - \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 - \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2.$$

Vrijednosti od L_z i L^2 u stanjima fizičkog sistema opisanim valnom funkcijom Y_{lm_l} su m_l i $l(l+1)$. Prema tome je m_l z -komponenta kutne količine gibanja, a $l(l+1)$ je jednak kvadratu kutne količine gibanja. m_l se zove magnetski kvantni broj a l kvantni broj kutne količine gibanja.

Treća jednadžba glasi:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[2E + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0.$$

Za elektron koji je vezan u atomu energija E je negativna. Valna funkcija $R(r)$ se zove radikalna valna funkcija. Njeno asimptotsko ponašanje, koje se dobiva tako da se u posljednjoj jednadžbi zanemare svi članovi koji teže nuli kada r teži beskonačnosti, glasi:

$$R \rightarrow C \exp \pm \varepsilon r, \text{ gdje je } \varepsilon = \sqrt{-2E}.$$

Valna funkcija u beskonačnosti ne smije biti beskonačna, jer bi vjerojatnost da elektron bude u beskonačnosti bila u tom slučaju beskonačna, a to nema fizičkog smisla. Zato dolazi u

obzir samo rješenje sa negativnim predznakom u eksponentu: $R \rightarrow C \exp(-\varepsilon r)$.

Rješenje radikalne diferencijalne jednadžbe koje vrijedi za sve vrijednosti r može se napisati u obliku

$$R(r) = e^{-\varepsilon r} f(r),$$

gdje je $f(r) = r^\lambda \sum_0^\nu a_\nu r^\nu$.

Uvrštenje pokazuje da λ mora biti jednak l , kako bi rješenje bilo konačno za $r = 0$. Koeficijenti a_ν povezani su rekurzivnom formулom:

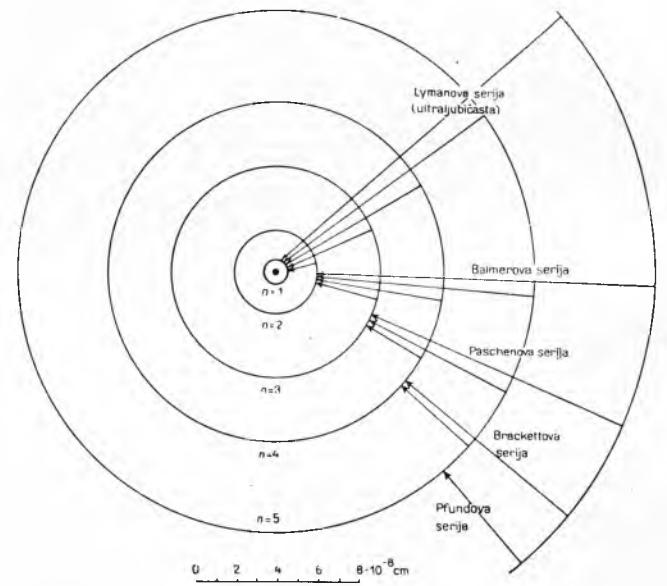
$$a_\nu = 2 a_{\nu-1} \frac{\varepsilon(l+\nu) - Z}{(l+\nu)(l+\nu+1) - l(l+1)}.$$

Vidi se da red mora biti konačan ako se želi da radikalna valna funkcija bude konačna u beskonačnosti. Ako je polinomu f najveća potencija r^{n-l-1} , onda je $a_{n-l} = 0$ i prema tome $\varepsilon = \frac{Z}{n}$

ili $E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$ u Hartreejevom sistemu, ili $E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$ u cgs-sistemu.

Broj n zove se glavni kvantni broj. $n - l - 1$ je najveća potencija u polinomu $\sum_\nu a_\nu r^\nu$. Budući da je $n - l - 1 \geq 0$, kvantni broj l može za dati glavni kvantni broj n poprimiti sve vrijednosti od $l = 0$ do $l = n-1$. Broj $n - l - 1$ se označuje sa n_r , zove se radikalni kvantni broj.

Schrödingerova jednadžba ima dakle rješenje samo za diskrette vrijednosti od E . Energija atoma vodika, a slično i jedanput ioniziranog helija i dvaput ioniziranog litija, ne zavisi o kvantnim brojevima l i m . Dva različita kvantna stanja opisana kvantnim brojevima n, l', m' i n, l'', m'' imaju istu energiju. Za takva dva stanja se kaže da su degenerirana.



Sl. 10. Nastajanje različitih serija u spektru zračenja atoma prelaskom elektrona među njegovim ljuškama

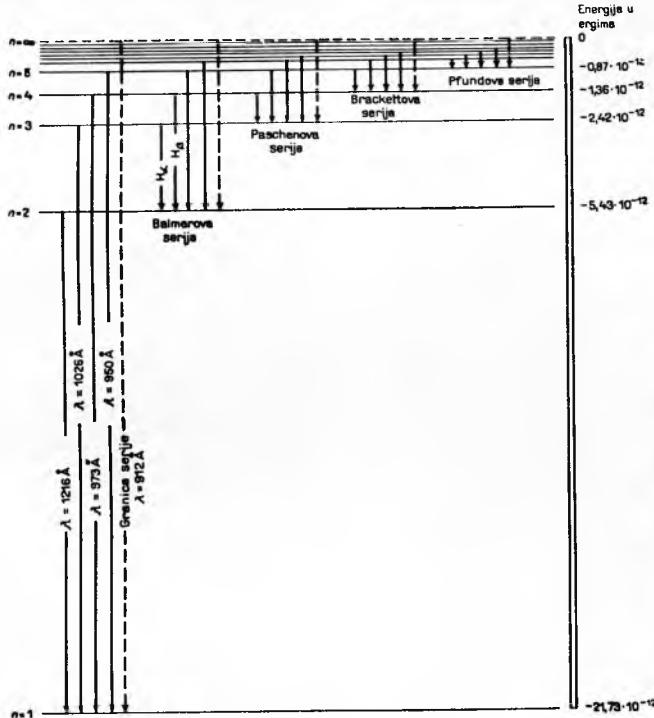
Frekvencija elektromagnetskog zračenja koje atom emitira ili apsorbira prelaskom iz kvantnog stanja sa energijom E_n u kvantno stanje sa energijom E_m jednaka je

$$\nu = Z^2 c R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

To je poznata Balmerova formula (sl. 10 i 11).

Pri izvodu Balmerove formule pretpostavljeno je da se elektron giba oko jezgre beskonačne mase te da je prema tome jezgra na miru. Masa atomske jezgre je u stvari oko 2000 puta veća od

mase elektrona i elektron se ne kreće oko jezgre nego oko zajedničkog centra mase. Relativno gibanje elektrona prema atomskoj jezgri opisano je Schrödingerovom jednadžbom koja se od prijašnje razlikuje utoliko što je masa elektrona zamijenjena *reduciranim masom* $\mu = \frac{mM}{m+M}$, gdje je m masa elektrona a M masa atomske jezgre. Uzme li se u obzir ova korekcija zbog konačne



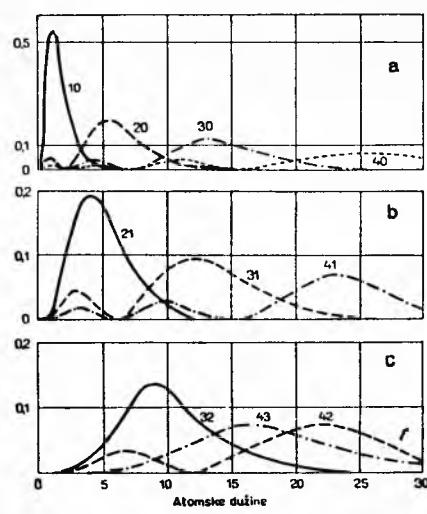
Sl. 11. Nastajanje različitih serija u spektru zračenja atoma prelaskom elektrona među kvantnim stanjima

mase jezgre, bit će energetski nivoi atoma dani formulom

$$E_n = -R_M \frac{Z^2}{n^2}.$$

R_M je Rydbergova konstanta za atomsku jezgru mase M , a povezana je sa Rydbergovom konstantom za jezgru beskonačne mase formulom $R_M = \frac{R_\infty}{1 + m/M}$. Utjecaj gibanja atomske jezgre na spektralne linije imao je značajnu ulogu prilikom otkrića deuterija i prilikom spektroskopskog određivanja mase elektrona.

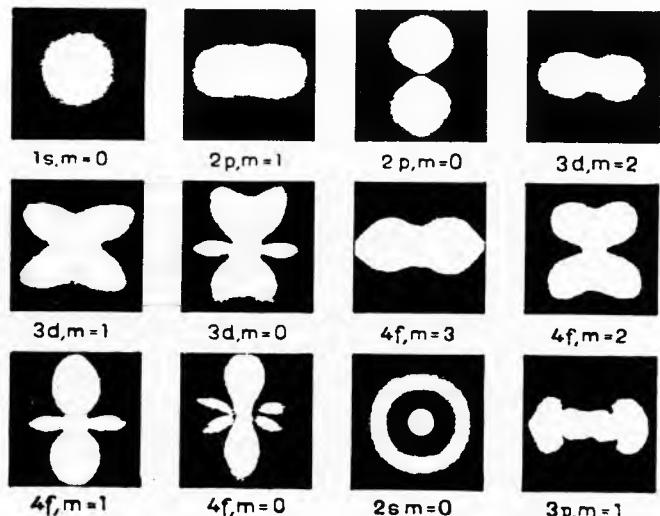
Vjerojatnost da se elektron nalazi u ljsuci radijusa r i debljine dr jednaka je $4\pi r^2 |R_{n_e}(r)|^2$. U sl. 12 prikazane su vjerojatnosti za različite kvantne brojeve n i l . Budući da radikalna valna funkcija ne zavisi o magnetskom kvantnom broju, ne zavisi o njemu ni vjerojatnost da se elektron nađe u ljsuci radijusa r . Kad je $n = 1$, najvjerojatnije je da se elektron nađe u ljsuci koja ima radijus jednak prvoj Bohrovoj orbiti. Kako n raste tako se položaj maksimuma vjerojatnosti odmiče prema većim radijusima. Za valne funkcije istog n , one koje imaju niži l imaju veću



Sl. 12. Vjerojatnosti za kvantne brojeve

amplitudu u blizini jezgre. Važno je naglasiti da i u području izvan Bohrovih orbita postoji vjerojatnost da se nađe elektron. Moglo bi se slikovito reći da je elektron razmazan po prostoru.

U kvantnoj mehanici nije ispravno govoriti o orbiti elektrona. Ispravnije je govoriti o *oblaku elektrona* ako se stalno drži na umu da je to samo slikovit način govora. Elektron je tačkast, a gustoća oblaka na nekom mjestu daje vjerojatnost da će se elektron naći na tom mjestu. Slikovit prikaz vjerojatnosti raspodjele elektrona u prostoru za različita stanja vodiča atoma daju *Whiteove siluete* na sl. 13. Bijela boja na slici prikazuje područje gdje je najvjerojatnije da se elektron nalazi. Ovi elektronski oblaci su rotacioni simetrični u odnosu na vertikalnu os koja leži u ravni papira. Stanja sa $l = 0$ su sferno simetrična.



Sl. 13. Whiteove siluete

Izborna pravila. Prelaz iz jednog kvantnog stanja u drugo praćen je emisijom ili apsorpcijom elektromagnetskog zračenja. Početno i konačno stanje imaju različite kvantne brojeve kojima pripadaju različite energije. Razlika energija početnog i krajnjeg stanja podijeljena sa Planckovom konstantom daje frekvenciju elektromagnetskog zračenja koje je emitirano ili apsorbirano. U spektrima se međutim ne pojavljuju sve linije koje bi matematički bile moguće, nego samo ograničen broj njih. Prilikom prelaza iz jednog kvantnog stanja u drugo promjene su kvantnih brojeva ograničene *izbornim pravilima* koja kažu koji su prelazi dopušteni a koji potpuno zabranjeni ili djelomično potisnuti. Metodama valne mehanike mogu se za dipolno zračenje atoma postaviti ova izborna pravila:

Glavni kvantni broj n elektrona koji pravi kvantni skok može se mijenjati bez ikakvih ograničenja; kvantni broj l njegove kutne količine gibanja mijenja se za ± 1 ; njegov magnetski kvantni broj m_l može ostati nepromijenjen ili se može promijeniti za ± 1 .

Promjena ukupne količine gibanja ΔJ može biti 0 ili ± 1 . Pri tome je prijelaz $J = 0$ u $J = 0$ zabranjen. Promjena magnetskog kvantnog broja pridruženog ukupnoj kutnoj količini gibanja ΔM može biti 0 ili ± 1 . Pri tome je prijelaz $M = 0$ u $M = 0$ zabranjen.

U slučaju da su elektroni u atomu u vezanju LS , ukupni se spin S svih elektrona ne smije mijenjati, a ukupna se orbitalna kutna količina gibanja L mijenja za 0 ili za ± 1 .

Diracova teorija. Upotrebljavajući vrlo precizni spektrometar, Michelson je ustanovio da se vodičeva linija H_α sastoji od dvije komponente razmaknute jedna od druge za $0,14 \text{ \AA}$. Još izrazitiji efekt opazio je Paschen u spektru ioniziranog helija. Energetski nivoi vodičeva atoma imaju neku finu strukturu koja nije sadržana u Balmerovoj formuli.

Prvo objašnjenje ove pojave dao je A. Sommerfeld istaknuvši da pri kvantizaciji elektronskih staza treba uzeti u obzir relativističku promjenljivost mase sa brzinom. Zbog toga što se njegova masa mijenja s energijom, elektron se giba oko jezgre ne po elipsi nego po zamršenjoj krivulji koja se zove rozeta (sl. 14).

Da bi se objasnio Stern-Gerlachov eksperiment, Zeemanov efekt i niz drugih spektroskopskih pojava, bilo je potrebno uvesti pojam spina elektrona. Odstupanja od spektralnih linija koje daje Balmerova formula imala su dva uzroka: promjenjivost mase sa brzinom i spin elektrona. U ne-relativističkoj kvantnoj mehanici nije bilo jasno zašto dva na oko tako različita uzroka imaju slične posljedice. Na osnovu stroge relativističke teorije Dirac je dobio i finu strukturu i spin elektrona.

Schrödingerova jednadžba se može formalno izvesti iz zakona o održanju energije. Ukupna energija nekog fizičkog sistema jednaka je zbroju njegove kinetičke i potencijalne energije:

$$E = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2) + V(x, y, z).$$

Zamijene li se komponente količine gibanja kvantnomehaničkim operatorima $\mathbf{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, $\mathbf{p}_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$, $\mathbf{p}_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$ i pomnoži li se sa desne strane jednadžba valnom funkcijom Ψ , dobiva se Schrödingerova jednadžba:

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

Izraz u vitičastim zagradama zove se *hamiltonijan* (oznaka H).

Prilikom formulacije relativističke teorije treba, dakako, poći od relativističkog izraza za energiju, koji glasi $E^2 = m^2 c^4 + c^2 \mathbf{p}^2$ i linearizirati ga:

$$(-E + \vec{\alpha} \cdot \vec{p} c + \beta m c^2)(E + \vec{\alpha} \cdot \vec{p} c + \beta m c^2).$$

Zamijene li se komponente količine gibanja kvantnomehaničkim operatorima i primjeni li se jedan od tako dobijenih operatora na valnu funkciju Ψ , dobija se Diracova jednadžba:

$$-i\hbar c \left(\alpha_x \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) + \beta m c \Psi = E \Psi.$$

Novi hamiltonijan glasi:

$$H = -i\hbar c \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta m c.$$

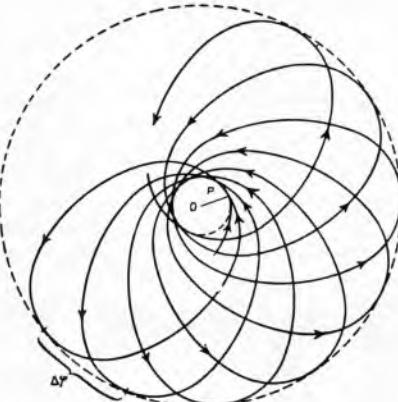
Vektor $\vec{\alpha}$ je vektorski operator, čije komponente $\alpha_x \equiv \alpha_1$, $\alpha_y \equiv \alpha_2$, $\alpha_z \equiv \alpha_3$, $\beta \equiv \alpha_4$ zadovoljavaju relacije

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = \delta_{ik},$$

gdje je δ_{ik} Kroneckerov simbol koji je jednak nuli kada je k različito od i , a jednak je jedinici kada je k jednako i . Operatori α_i se zovu Diracovi operatori. Očito je da α_i nisu obični brojevi. Diracovi operatori α_i se mogu prikazati kao matrice koje imaju 4 retka i 4 stupca:

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta \equiv \alpha_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$



Sl. 14. Rozeta gibanja elektrona oko atomske jezgre

Ni valna funkcija Ψ nije više obična funkcija prostornih koordinata \vec{r} već matrica koja ima četiri retka i jedan stupac:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}.$$

Funkcije Ψ_i zavise o prostornim koordinatama \vec{r} .

Za elektron koji se kreće u elektromagnetskom polju koje je opisano skalarnim potencijalom V i vektorskim potencijalom \vec{A} Diracova jednadžba glasi:

$$E \Psi = \left\{ c \alpha_1 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right) + c \alpha_2 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right) + c \alpha_3 \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right) + \beta m c^2 - e V \right\} \Psi. \quad (1)$$

Ova se jednadžba može sažeto napisati ako se uvedu četverovektori:

$$\mathbf{x}_\mu = (\vec{r}, i c t), \quad \mathbf{p}_\mu = \left(-i \hbar \text{grad}, -\frac{\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right)$$

$$\pi_\mu = \mathbf{p}_\mu + \frac{e}{c} \mathbf{A}_\mu, \quad \mathbf{A}_\mu = (\vec{A}, i V).$$

Indeks μ ide od 1 do 4. Prvi član u zagradama predstavlja sažeti izraz za prve tri (prostorne) komponente, a drugi član u zagradama predstavlja četvrtu (vremensku) komponentu. Vektorski i skalarni potencijal povezani su sa električnim i magnetskim poljem relacijama

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial \mathbf{A}_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial \mathbf{A}_\nu}{\partial x_\mu}, \quad H_i = F_{kl}, \quad E_i = i F_{jkl},$$

gdje latinski indeksi idu od 1 do 3, a i, k, l su cikličke permutacije brojeva 1, 2, 3. Definira se četverovektor

$$\gamma_\mu = (-i \beta \alpha, \beta)$$

koji zadovoljava uvjet $\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 \delta_{\mu\nu}$.

Jednadžba (1) u ovoj kovarijantnoj notaciji glasi

$$\sum_{\mu=1}^4 (\pi_\mu \gamma_\mu - i m c) \Psi = 0.$$

Prikladno je dovesti ovu jednadžbu u takav oblik da se Diracove matrice pojavljuju jedino u članu koji iščezava kada nema elektromagnetskog polja. To se može postići tako da se na Diracovu jednadžbu primjeni operator $(\sum \pi_\mu \gamma_\mu + i m c)$.

Egzaktna jednadžba glasi:

$$\left[\sum_{\mu=1}^4 \pi_\mu^2 + m^2 c^2 \right] + \frac{\hbar e}{2 i c} \sum_{\mu, \nu} \gamma_\mu \gamma_\nu F_{\mu\nu} \Psi = 0. \quad (2)$$

U kvantnoj mehanici je neka fizikalna veličina G konstanta gibanja ako je

$$H \cdot G - G \cdot H = 0,$$

tj. ako G komutira sa H . Kutna količina gibanja \vec{L} je konstanta gibanja u nerelativističkoj Schrödingerovoj teoriji. U relativističkoj teoriji \vec{L} nije konstanta gibanja jer je $H \vec{L} - \vec{L} H = i \hbar \vec{\alpha} \times \vec{p}$. H , međutim, komutira sa veličinom: $\vec{J} = \vec{L} + \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}$, gdje je $\vec{\sigma}$ operator spina, čije su komponente definirane relacijama:

$$\sigma_1 = -i \alpha_2 \alpha_3, \quad \sigma_2 = -i \alpha_3 \alpha_1, \quad \sigma_3 = -i \alpha_1 \alpha_2.$$

\vec{J} se zove ukupna kutna količina gibanja, \vec{L} je orbitalna kutna količina gibanja, a $\frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}$ je vlastita kutna količina gibanja elektrona, spin elektrona. Nužna je posljedica Diracove teorije da elektron ima vlastiti moment vrtnje.

Relativistička valna funkcija Ψ je istovremeno vlastita funkcija relativističkog hamiltonijana H , operatora J^2 i jedne komponente

od \vec{j} , npr. j_z , i može se karakterizirati odgovarajućim vlastitim vrijednostima $E, J(J+1), M$.

Prema Diracovoj teoriji elektron ima i magnetski moment. Posljednji član u jednadžbi predstavlja zapravo interakciju elektromagnetskog polja sa električnim i magnetskim dipolnim momentima elektrona. U slučaju da je ukupna energija E blizu energiji E_0 koja odgovara mirovanju elektrona, jednadžba (2), ako se označi $E - E_0$ sa W , može se napisati u obliku

$$\left\{ W + eV + \frac{\hbar}{2m} \Delta + \frac{1}{2mc^2} (W + eV)^2 + \frac{i\hbar e}{mc} (\vec{A} \cdot \text{grad}) - \right. \\ \left. - \frac{e^2}{2mc^2} A^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{H} + i \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \right\} \Psi = 0.$$

Prva tri člana su poznata iz nerelativističke jednadžbe. Slijedeća tri su karakteristična za relativističku Schrödingerovu teoriju. Oni sadrže brzinu svjetlosti, ali ne sadrže operatore $\vec{\sigma}$ ili $\vec{\alpha}$. Četvrti član predstavlja relativističku korekciju uzrokovanoj promjenjivošću mase sa brzinom. Peti i šesti opisuju djelovanje vektorskog potencijala na elektron. Sedmi i osmi član su karakteristični za Diracovu teoriju. Sedmi predstavlja interakciju između magnetskog polja \vec{H} i magnetskog momenta elektrona

$$\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} = \mu_B \vec{\sigma}.$$

μ_B je Bohrov magneton. Magnetski moment elektrona i spin elektrona povezani su relacijom

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2mc} \vec{2s},$$

koja se od veze između kutne količine gibanja i magnetskog momenta u klasičnoj fizici razlikuje za faktor 2. Osmi član predstavlja interakciju između električnog polja i električnog momenta

$$-i \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\alpha}.$$

Diracovu jednadžbu za elektron koji se giba u električnom polju atomske jezgre egzaktno su riješili C. G. Darwin i W. Gordon 1928. Diracova teorija daje za energetske nivoje atoma izraz:

$$E = mc^2 \left[1 + \left(\frac{\alpha Z}{n - k + \sqrt{k^2 - \alpha^2 Z^2}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}.$$

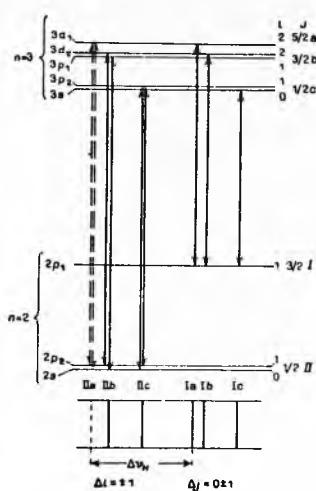
n je glavni kvantni broj, $k = j + \frac{1}{2}$ je kvantni broj čije su moguće vrijednosti 1, 2, 3, 4 ... n . Svakoj vrijednosti k (osim kada je $k = n$) odgovaraju dvije vrijednosti za orbitalni kvantni broj: $l = j + \frac{1}{2}$ i $l = j - \frac{1}{2}$.

U Diracovoj teoriji za svaki n postoji $2n^2$ nezavisnih kvantnih stanja. Faktor 2 dolazi uslijed toga što su moguće dvije orientacije spina elektrona, $\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$. Degeneracija je djelomično uklonjena i energetski nivoi se cijepaju na n različitih nivoa, tako da svakoj vrijednosti k pripada i jedan energetski nivo. Međutim, nivoi sa $l = j + \frac{1}{2}$ i $l = j - \frac{1}{2}$ imaju tačno istu energiju, jer im odgovara jedna te ista vrijednost kvantnog broja k .

Veličina cijepanja energetskih nivoa iznosi

$$\Delta E = -\frac{Z^4 R}{m^3 \alpha^4} \frac{1}{k(k+1)}.$$

Cijepanje je to veće što je veći naboj atomske jezgre Z i što je manji glavni kvantni broj n . Prema tome svaka spektralna linija ima zapravo dvojaku strukturu, jednu uzrokovana cijepanjem energetski nižeg kvantnog stanja i drugu, finiju, uzrokovana cijepanjem višeg kvantnog stanja. U sl. broj 15 prikazano je cijepanje energetskih nivoa sa $n = 2$ i



Sl. 15. Cijepanje energetskih nivoa

$n = 3$. Stanja s istim j , iako različitim l , imaju istu energiju.

Lambov pomak. W. E. Lamb i njegovi suradnici istražili su u nizu eksperimenata od 1947 do 1951 strukturu grupe energetskih nivoa sa $n = 2$ vodika, deuterija i jedanput ioniziranog helija. Cilj tih istraživanja bio je da se ustanovi da li su u atomima vodika, deuterija i helija mogući prelazi od stanja $2S_{\frac{1}{2}}$ u stanja $2P_{\frac{1}{2}}$ i $2P_{\frac{3}{2}}$. Prema Diracovoj teoriji stanja $2S_{\frac{1}{2}}$ i $2P_{\frac{1}{2}}$ imaju istu energiju. Postoje li ipak neke razlike, bit će one očito vrlo male. Također će vjerojatnost spontanog prelaza iz jednog u drugo stanje biti malena, tako da se ne može očekivati da će se ta razlika moći otkriti optičkim spektroskopskim instrumentima. Lamb je zato upotrijebio ovakav uredaj: snop vodikovih atoma koji izlazi iz užarene volframove peći bombardiran je elektronima energije 10 eV. Elektroni pobuduju jedan dio atoma vodika u stanje sa $n = 2$. Oni atomi koji su na taj način došli u stanju $2P_{\frac{1}{2}}$ i $2P_{\frac{3}{2}}$ odmah prelaze u osnovno stanje $1S_{\frac{1}{2}}$. Stanje $2S_{\frac{1}{2}}$ je metastabilno stanje u kojem atomi ostaju dulje vrijeme. Uredaj je tako dimenzioniran da atomi koji su došli u stanju $2S_{\frac{1}{2}}$ ostaju u njemu sve dok ne stignu na detektor koji je osjetljiv samo na njih, a nije osjetljiv na atome u osnovnom stanju. Obasja li se snop atoma iza pobuđenja elektronima elektromagnetskim zračenjem prikladne frekvencije, neki će atomi preći iz stanja $2S_{\frac{1}{2}}$ u stanje $2P_{\frac{1}{2}}$, a odatle u osnovno stanje, pa ih detektor neće pokazati. Frekvencija elektromagnetskog zračenja koja izaziva maksimum prelaza $2S_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2P_{\frac{1}{2}}$ uzrokuje oštar minimum intenziteta atoma stanja $2S_{\frac{1}{2}}$ u snopu pa se može zato vrlo tačno izmjeriti. Produkt te frekvencije i Planckove konstante jednak je razlici energije stanja $2S_{\frac{1}{2}}$ i $2P_{\frac{1}{2}}$.

Lambovi su pokusi pokazali da stanja $2S_{\frac{1}{2}}$ i $2P_{\frac{1}{2}}$, nisu degenerirana i da je stanje $2S_{\frac{1}{2}}$ za $(1057,77 \pm 0,10)$ MHz više od stanja $2P_{\frac{1}{2}}$. Ova razlika se zove *Lambov pomak*. Potrebno je uočiti da je Lambov pomak vrlo malen u poređenju s energijom elektrona u stanju $2S_{\frac{1}{2}}$ i $2P_{\frac{1}{2}}$ i da tačnost sa kojom je Lambov pomak poznat izražena prema energiji elektrona iznosi 1×10^9 . Na sličan je način izmjerena separacija energetskih nivoa $2P_{\frac{3}{2}}$ i $2P_{\frac{1}{2}}$ i utvrđeno je da iznosi $(10971,59 \pm 0,20)$ MHz. Iz ovog mjerjenja može se vrlo tačno izračunati Sommerfeldova konstanta fine strukture. Dobiva se $\frac{1}{\alpha} = 137,0371 + 0,0012$.

Kramers, Bethe, Schrödinger i Weisskopf objasnili su Lambov pomak promjenom vlastite energije elektrona. Vlastita energija elektrona uzrokovana je medusobnim djelovanjem elektrona sa elektromagnetskim poljem. Činjenica da elektron može virtualno emitirati i apsorbirati fotone doprinosi njegovoj vlastitoj energiji. Veličina te vlastite energije elektrona različita je u stanju $2S_{\frac{1}{2}}$ i u stanju $2P_{\frac{1}{2}}$.

Promjena energije uzrokovana vlastitom energijom elektrona u vezanom stanju koje je karakterizirano kvantnim brojevima n i l dana je izrazom:

$$\Delta E'(n, l = 0) = \frac{8Z^4 \alpha^3}{n^3} R \left[2 \log \frac{1}{Z\alpha} + \log \frac{Z^2 R}{K_0(n, l = 0)} + \frac{19}{30} \right],$$

$$\text{gdje je } \Delta E'(n, l) = \frac{8Z^4 \alpha^3}{n^3} R \left[\log \frac{Z^2 R}{K_0(n, l)} + \frac{3}{8} \frac{C_{ll}}{(2l+1)} \right],$$

$$C_{ll} = \begin{cases} (l+1)^{-1} & \text{za } j = l + \frac{1}{2} \\ -l^{-1} & \text{za } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}.$$

Omjer $\frac{K_0}{Z^2 R}$ ne zavisi o Z , a polaganje se mijenja sa n . Za $l = 0$

taj omjer opada od 19,8 za $n = 1$ do 15,7 za $n = 4$, a ne postaje mnogo manji ni za $n = \infty$. Za $l \neq 0$ taj je omjer uvek malo manji od 1.

Za dati n najviše se promjeni energija stanja $S_{\frac{1}{2}}$. Promjena $\Delta E(n, 0)$ iznosi oko 10% od razlike energije između stanja sa $j = \frac{1}{2}$ i $j = \frac{3}{2}$. Promjena energije postoji za stanje različito od nule, ali je oko 50 puta manja.

Teoretske vrijednosti i eksperimentalni podaci uspoređeni su u tabl. 2. Slaganje je vrlo dobro.

Lambov pomak pruža sjajnu potvrdu ispravnosti relativističke teorije elektrona i kvantne elektrodinamike.

Tablica 2

LAMBOV POMAK U VODIKU, DEUTERIJU I JEDANPUT IONIZIRANOM HELIJU, U MHz

	Vodik	Deuterij	Helij
teorija	$1\ 057,13 \pm 0,13$	$1\ 058,47 \pm 0,13$	$14\ 043 \pm 3$
eksperiment	$1\ 057,77 \pm 0,13$	$1\ 059,00 \pm 0,10$	$14\ 043 \pm 13$

Atomi sa više elektrona

Kvantna mehanika više čestica. Atom nekog kemijskog elementa sastoji se od atomske jezgre naboja Ze i od Z elektrona. Tako npr. uranov atom ima 92 elektrona. Valna funkcija koja opisuje atom nekog kemijskog elementa sa više elektrona je rješenje Schrödingerove jednadžbe

$$\left[\sum_{i=1}^Z \frac{1}{2m_i} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \Delta_i + V(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2 \dots x_z y_z z_z) \right] \Psi(x_1 y_1 z_1 \dots x_z y_z z_z) = E \Psi(x_1 y_1 z_1 \dots x_z y_z z_z),$$

gdje je $\sum_{i=1}^Z \frac{1}{2m_i} \left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \Delta_i$ suma operatora kinetičkih energija pojedinih čestica, a $V(x_1 y_1 z_1 \dots x_z y_z z_z)$ potencijalna energija. Svaki pojedini elektron se nalazi u električnom polju atomske jezgre, a također na nj dјeluju i ostali elektroni obojnim električnim silama. Kada među elektronima ne bi postojale nikakve sile, potencijalna energija V bi se mogla napisati kao suma članova $V(x_i y_i z_i)$ i rješenje bi glasilo:

$$\Psi = u_1(x_1 y_1 z_1) u_2(x_2 y_2 z_2) \dots u_z(x_z y_z z_z).$$

Vjerojatnost da se jedan elektron nađe na mjestu $(x_1^0 y_1^0 z_1^0)$, drugi na mjestu $(x_2^0 y_2^0 z_2^0)$ itd., a z -ti na mjestu $(x_z^0 y_z^0 z_z^0)$, bila bi jednaka produktu pojedinih vjerojatnosti:

$$|\Psi|^2 = |u_1(x_1^0 y_1^0 z_1^0)|^2 \dots |u_z(x_z^0 y_z^0 z_z^0)|^2.$$

Uzmu li se u obzir djelovanja među elektronima, valna se funkcija Ψ više ne može prikazati kao produkt valnih funkcija pojedinih elektrona. Vjerojatnost da se sistem nađe u konfiguraciji gdje su koordinate pojedinih elektrona $x_1 y_1 z_1 \dots x_z y_z z_z$ a spinovi elektrona $s_1 \dots s_z$, bit će:

$$|\Psi(x_1 y_1 z_1 s_1 \dots x_z y_z z_z s_z)|^2.$$

U kvantnoj mehanici se pojedini elektroni u atomu ne mogu razlikovati. Kaže se da su ti elektroni *identični* ili nerazlučive čestice. Prema tome ni vjerojatnost $|\Psi|^2$ ne zavisi o zamjeni i -tog sa k -tim elektronom. Ako se prostorne i spinske koordinate prvog elektrona označe sa 1, drugog sa 2, Z -toga sa z , onda je:

$$|\Psi(1, 2 \dots i \dots k \dots z)|^2 = |\Psi(1, 2 \dots k \dots i \dots z)|^2.$$

Invarijantnost kvadrata apsolutne vrijednosti valne funkcije isključivo je posljedica nerazlučivosti čestica i vrijedi ne samo za elektrone već za bilo kakve čestice koje se ne mogu razlikovati. Valna funkcija koja opisuje takve nerazlučive čestice može, dakle, ako se zamijene medusobno makar koje dvije čestice, ili samo promijeniti predznak ili ostati nepromijenjena:

$$\Psi(1, 2 \dots i \dots k \dots z) = \pm \Psi(1, 2 \dots k \dots i \dots z).$$

Kaže se da je valna funkcija koja ne mijenja predznak zamjonom dviju čestica *simetrična*, a ona koja mijenja predznak, *antisimetrična*. Valna funkcija $\Psi(x_1 y_1 z_1 s_1 \dots)$ predstavlja ukupnu valnu funkciju sistema i sastoji se od valne funkcije prostornih i valne funkcije spinskih koordinata.

Čestice koje su opisane antisimetričnim valnim funkcijama imaju polucjelobrojni spin i podvrgnute su *Fermi-Diracovoj statistici*. Čestice koje su opisane simetričnim valnim funkcijama imaju cijelobrojne spinove i podvrgnute su *Bose-Einsteinovoj statistici*. Čestice prvog tipa se još zovu *fermioni*, a čestice drugog *bozoni*. Elektroni, protoni, neutroni i neutrini su fermioni. Kvanti svjetlosti su bozoni.

U sistemu čestica koji je opisan antisimetričnom valnom funkcijom vrijedi Paulijev princip. Obratno, ako za neki sistem vrijedi Paulijev princip, taj je sistem opisan antisimetričnom val-

nom funkcijom. Prema tome se Paulijev princip može formulirati i ovako: ukupna valna funkcija sistema mora biti antisimetrična.

Angularni i magnetski momenti. Ukupna kutna količina gibanja ili angularni moment \vec{J} svih elektrona u atomu je vektorski zbroj spinova svih elektrona i orbitalnih kutnih količina gibanja svih elektrona: $\vec{J} = \sum_i \vec{l}_i + \vec{s}_i$.

Ima li atom samo jedan elektron, bit će ukupna kutna količina gibanja jednaka $J = j = l \pm \frac{1}{2}$.

Način kako su orbitalne kutne količine gibanja i spinovi pojedinih elektrona sastavljeni u ukupnu kutnu količinu gibanja elektronskog omotača zavisi o djelovanju između orbitalnih kutnih količina gibanja i spinova.

Kad je djelovanje između \vec{l}_i i \vec{s}_i koji pripadaju jednom elektronu, tj. između magnetskog momenta elektrona i magnetskog polja uzrokovanih njegovim vlastitim orbitalnim gibanjem, vrlo maleno i kad su, naprotiv, pojedine orbitalne kutne količine gibanja medusobno jako povezane, kaže se da je realizirano *vezanje LS* ili *Russell-Saundersovo vezanje*. Sve orbitalne kutne količine gibanja zbrajaju se u ukupnu orbitalnu kutnu količinu gibanja $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$. Slično se spinovi pojedinih elektrona \vec{s}_i zbrajaju u ukupni spin elektronskog omotača $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$.

Ukupni spin ma koje pune ljske ili podljske jednak je nuli, jer su zbog Paulijeva principa spinovi elektrona orijentirani u suprotnom smislu za svaki par elektrona. Ukupnom spinu \vec{S} elektronskog omotača doprinose, dakle, samo elektroni iz nepopunjenih ljsaka, a to su za osnovno stanje i za nisko pobudena stanja samo vanjske ljske.

Ukupna kutna količina gibanja elektronskog omotača \vec{J} jednaka je vektorskome zbroju \vec{L} i \vec{S} : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Za svako kvantno stanje J , L i S su dobri kvantni brojevi, pa se stoga svako kvantno stanje može obilježiti simbolom u kojem veliko latinsko slovo označuje ukupnu orbitalnu kutnu količinu gibanja, i čiji je lijevi gornji indeks jednak $2S+1$, a desni donji indeks jednak J . Npr. 3P_1 znači stanje sa $J=1, L=1, S=1$.

Mjerenja spektralnih linija izvršena osjetljivim spektrogramima pokazala su da su spektralne linije složene od više komponenata. To znači da energija kvantnih stanja nije potpuno određena kvantnim brojevima n i l , već da zavisi o još nekim kvantnim brojevima. Tako se kvantna stanja alkalijskih metala (litija, natrija, kalija, rubidija i cezija), koja pripadaju istim kvantnim brojevima n i l , cijepaju na dva stanja; kvantna stanja metalâ, alkalnih zemalja (berilijsa, magnezija itd.) cijepaju se na tri stanja. Cijepanje energetskih nivoa, a prema tome i multipliciteti spektralnih linija, mogu se objasniti pretpostavkom da se ukupni spin elektronskog omotača S orijentira na različite načine. Različitim orijentacijama spina odgovaraju različite energije. Prema tome stanja $L+S$ i stanje $L-S$ imaju različitu energiju. Cijepanje energetskih nivoa alkalijskih metala pokazuje da je njihov ukupni spin jednak $1/2$ i da su svi elektroni osim jednog tako raspoređeni da je njihov ukupni spin jednak nuli. Energetski nivoi alkalijskih metala su *dubleti*.

Metali alkalijskih zemalja imaju dva vanjska elektrona. Njihov ukupni spin može biti jednak nuli ili jednak jedinici. Energetska stanja tih atoma ili su *singleti* ili su *tripleti*.

Multiplicitet spektralnih linija i cijepanje energetskih nivoa potpuno je određeno ukupnim spinom elektronskog omotača i iznosi $2S+1$. Npr. ugljikov atom ima šest elektrona. Dva su u najnajloži ljsuci sa $n=1$. Zbog Paulijeva principa spinovi tih elektrona moraju biti suprotno orijentirani i ukupni spin elektrona u ljsuci K je jednak nuli. Četiri elektrona se nalaze u ljsuci sa $n=2$, i to dva u stanju sa $l=0$ (podljska s), i oni opet ništa ne doprinose ukupnom spinu. Dva posljednja elektrona nalaze se u podljsuci sa $l=1$ (stanje p). Iz spektroskopskih podataka može se zaključiti da je osnovno stanje triplet, tj. da mu je multiplicitet tri i da je prema tome ukupni spin jednak jedan. To znači da su spinovi dvaju elektrona u podljsuci p paralelno orijentirani.

Ukupna orbitalna kutna količina gibanja jednaka je jedan, a ukupna kutna količina gibanja elektronskog omotača ugljikova atoma jednaka je nuli. Osnovno stanje ugljikova atoma može se simbolički napisati u obliku 3P_0 ili, ako se želi istaći u kojem je stanju svaki pojedini elektron, simbolom $1s^2, 2s^2 2p^2$.

Drugi tip vezanja je *vezanje jj*, pri kojem je djelovanje između orbitalne kutne količine gibanja i spina koji pripadaju jednom elektronu vrlo veliko, tako da se \vec{l}_e i \vec{s}_e zbrajaju u ukupnu kutnu količinu gibanja tog elektrona: $j_e = \vec{l}_e + \vec{s}_e$. Ukupna kutna količina elektronskog omotača jednaka je vektorskog zbroju kutnih količina gibanja pojedinih elektrona: $\vec{j} = \sum \vec{j}_e$. Za vezanje *jj* samo je J dobar kvantni broj. Prema tome izborna pravila $\Delta L = 0, \pm 1$ više ne vrijede, jer L nije dobar kvantni broj i može doći do kvantnih prelaza za koje taj uvjet nije ispunjen. Također ne mora biti ispunjen ni uvjet $\Delta S = 0$.

Vrsta vezanja ne može izmijeniti ni ukupnu kutnu količinu gibanja ni ukupni broj stanja tog sistema. Međutim, o vrsti vezanja bitno zavisi energija pojedinih stanja.



Sl. 16. Stanja 3P_1 i 1P elemenata ugljikove grupe

Cisto vezanje *jj* javlja se rijetko. Uglavnom su vezanja Russell-Saundersova tipa ili prelaznog tipa od Russell-Saundersova do vezanja *jj*. U sl. 16 dani su položaji prvog pobudenog stanja 3P_1 i stanja 1P za elemente koji pripadaju ugljikovoj grupi. Stanja ugljika imaju praktički cisto vezanje LS . Slično je i sa stanjima silicija. Vezanja u germaniju, kositru i olovu se sve više približavaju vezanju *jj*. Naročito je uočljiv pomak stanja 3P_2 , koje je u ugljiku vrlo blizu stanjima 3P_1 i 3P_0 , a u olovu se nalazi posve blizu stanju 1P_1 . Treba naglasiti da ako se vezanje *jj* javlja u jednom stanju atoma, ne mora se javljati i u ostalim stanjima. Tako je u razmatranom slučaju pobudenih stanja 3P i 1P atoma olova vezanje skoro cisto vezanje *jj*, dok npr. vezanje osnovnog stanja olova nije vezanje *jj*.

Općenito se može reći da vezanje prelazi u vezanje *jj* za pobuđena stanja atoma kada redni broj atoma postaje vrlo velik. Prelaz prema vezanju *jj* uslovjen je time što su vezanja između pojedinih elektrona slaba kad glavni kvantni broj raste.

U kvantnoj teoriji je fizikalni sistem opisan valnom funkcijom Ψ koja zavisi i o prostornim koordinatama sistema. Vjerojatnost da se neka čestica nalazi na mjestu r dana je kvadratom apsolutne vrijednosti valne funkcije. Budući da stanje sistema ne može zavisiti o tome da li se upotrebljava desni ili lijevi koordinatni sistem, transformacija $r \rightarrow -r$ ostavlja valnu funkciju ili nepromijenjenu ili joj samo mijenja predznak.

Ako se promjenom $r \rightarrow -r$ valna funkcija ne mijenja, njen je *paritet paran*, a ako se mijenja, onda je *neparan*. Nedegenerirana stanja kvantomehaničkih sistema imaju određeni paritet.

Svakoj kutnoj količini gibanja pripada magnetski moment. Vrtanja elektrona oko njegove osi uvjetuje magnetski moment

$$\vec{\mu}_s = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{2s},$$

a vrtanja elektrona oko atomske jezgre magnetski moment

$$\vec{\mu}_l = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{l}.$$

Ukupni magnetski moment jednak je vektorskog zbroju

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_l,$$

ali jer relacija između $\vec{\mu}_s$ i \vec{s} nije ista kao relacija između $\vec{\mu}_l$ i \vec{l} ,

ukupni magnetski moment $\vec{\mu}$ nema isti smjer kao ukupna kutna količina gibanja \vec{J} (v. sl. 17).

U atomu koji ima više elektrona ukupni magnetski moment

$$\vec{\mu} \text{ je jednak } \frac{e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}).$$

Ukupni magnetski moment elektronskog omotača nije paralelan sa ukupnom kutnom količinom gibanja elektronskog omotača.

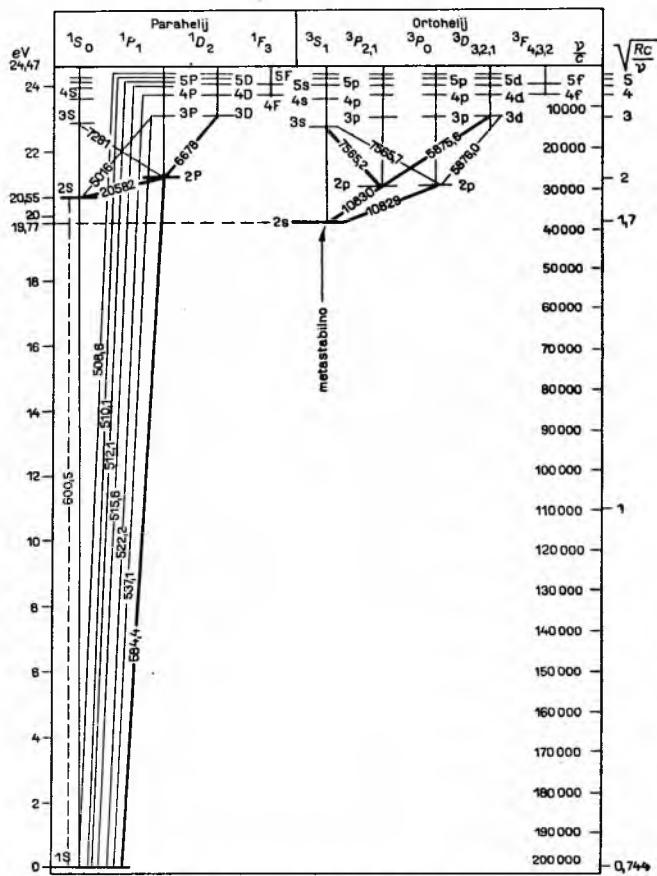
Projekcija magnetskog momenta $\vec{\mu}$ na smjer \vec{J} je

$$\mu_J = \frac{e\hbar}{2mc} (L \cos \alpha + 2S \cos \beta),$$

gdje je α kut što ga zatvara vektor \vec{L} sa vektorom \vec{J} , a β kut što ga \vec{S} zatvara sa \vec{J} .

Parahelij i ortohelij. Najjednostavniji atom sa više elektrona je helijev atom, u kome se oko atomske jezgre naboja $2e$ gibaju dva elektrona. Atom helija je u osnovnom stanju kad su oba elektrona u ljusci K . Spinovi elektrona su tada suprotno orijentirani i ukupni spin je jednak nuli.

U spektru helija opažaju se dva potpuno različita sistema spektralnih linija. Najprije se jedan od tih sistema pripisiva nekom nepoznatom elementu, ali se ubrzo ustanovilo da oba sistema pripadaju heliju. Helijevi atomi javljaju se, prema tome, u dva tipa stanja. Jedan tip odgovara stanjima kada su spinovi elektrona antiparalelni, pa je ukupni spin jednak nuli; taj se tip zove *parahelij* i uočeno ovom tipu pripada energetski najniže stanje helija. Energetski nivoi parahelija su singuleti. Drugi



Sl. 18. Energetski nivoi parahelija i ortohelija

tip odgovara stanjima kad su spinovi dvaju elektrona paralelni i ukupni spin je jednak jedan; taj se tip zove *ortohelij*. Energetski nivoi ortohelija su tripleti. Najniži nivo ortohelija je 19,8 eV iznad najnižeg nivoa parahelija. Prelazi između parahelija i ortohelija su zabranjeni. U sl. 18 prikazani su energetski nivoi parahelija i ortohelija.

Teoretsko objašnjenje pojave ortohelija i parahelija dao je Heisenberg 1926. Schrödingerova jednadžba za helijev atom glasi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2)\Psi(1,2) - \left(\frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\Psi(1,2) = E\Psi(1,2),$$

gdje simboli 1 i 2 označavaju sve koordinate prvog odnosno drugog elektrona, r_1 je udaljenost prvog elektrona od atomske jezgre, r_2 je udaljenost drugog elektrona od atomske jezgre, a r_{12} je njihova međusobna udaljenost.

Ako se zanemari međusobno djelovanje elektrona, rješenje Schrödingerove jednadžbe može se napisati u obliku produkta valnih funkcija $u_n(1)v_m(2)$, gdje n i m označavaju sve dobre kvantne brojeve. Očito je stanje iste energije opisano i valnom funkcijom $u_n(2)v_m(1)$. Činjenica da ova dva kvantna stanja koja odgovaraju

izmjeni svih koordinata dvaju elektrona imaju istu energiju, zove se *rezonantna degeneracija*. Ako se u račun uvede međusobno djelovanje elektrona, degeneracija nestaje. Međusobno djelovanje elektrona uzrokuje da fizikalni sistem neprekidno oscilira između stanja u kojem je prvi elektron u stanju n a drugi u stanju m i stanja u kojem je prvi u stanju m a drugi u stanju n . Ova pojava je potpuno analogna titranju sistema dvaju vezanih njihala (Oberbeckovih njihala). Najprije titra samo jedno njihalo. Ono prenosi svoju energiju na drugo njihalo. Drugo njihalo će početi titrati, a prvo njihalo će se umiriti; onda će se to ponoviti s izmijenjenim ulogama njihala, itd.

Schrödingerova jednadžba ima dva rješenja:

$$\Psi_s = u_n(1) v_m(2) + u_n(2) v_m(1)$$

$$\Psi_a = u_n(1) v_m(2) - u_n(2) v_m(1),$$

kojima pripadaju različite vlastite vrijednosti energije E_s i E_a . Prva valna funkcija je simetrična, tj. ne mijenja se kada se prvi i drugi elektron zamijene. Druga je antisimetrična, tj. mijenja predznak izmjenom elektrona. Ova dva rješenja odgovaraju u slučaju vezanih njihala vibracijama kad su dva njihala uvijek u

Tablica 3
**ELEKTRONSKA
 KONFIGURACIJA KEMIJSKIH
 ELEMENATA**

Tablica 3
ELEKTRONSKA
KONFIGURACIJA KEMIJSKIH
ELEMENATA

Z	A	K 1s	2s	L 2p
1 2	H He	1 2		
3	Li			
4	Be			
5	B			
6	C			
7	N			
8	O			
9	F			
10	Ne			

Z	A	K	L	3s	M 3p	3d	4s	N 4p	4d
11	Na								
12	Mg								
13	Al								
14	Si								
15	P								
16	S								
17	Cl								
18	Ar								

19	K	2	8	1	1	1	1
20	Ca			2	2	2	2
21	Sc			2	2	2	2
22	Ti			3	2	2	2
23	V			5	2	2	2
24	Cr			5	1	1	1
25	Mn			5	2	2	2
26	Fe			6	2	2	2
27	Co			7	2	2	2
28	Ni			8	2	2	2
29	Cu			10	1	1	1
30	Zn			10	2	2	2
31	Ga			10	2	2	2
32	Ge			10	2	2	2
33	As			10	2	2	2
34	Se			10	2	2	2
35	Br			10	2	2	2
36	Kr			10	2	2	2

37	Rb	2	8	18	8	1	1
38	Sr					2	2
39	Y					2	2
40	Zr					4	4
41	Nb					5	1
42	Mo					6	1
43	Tc					7	1
44	Ru					8	1
45	Rh					10	1
46	Pd					10	1
47	Ag					10	1
48	Cd					10	1
49	In					10	2
50	Sn					10	2
51	Sb					10	2
52	Te					10	3
53	J					10	4
54	Xe					10	5

37	Rb	2	8	18	8	1	1
38	Sr					2	2
39	Y					2	2
40	Zr					4	4
41	Nb					5	1
42	Mo					6	1
43	Tc					7	1
44	Ru					8	1
45	Rh					10	1
46	Pd					10	1
47	Ag					10	1
48	Cd					10	1
49	In					10	2
50	Sn					10	2
51	Sb					10	2
52	Te					10	3
53	J					10	4
54	Xe					10	5

Z	A	K	L	M	N 4s4p4d 4f	O 5s5p 5d	P 6s
55	Cs						
56	Ba	2	8	18	18	8	1
57	La	Elektronska konfiguracija ksenona					2
58	Ce	2	8	18	18	1	2
59	Pr	2	8	18	18	2	2
60	Nd	2	8	18	18	3	2
61	Pm	2	8	18	18	4	2
62	Sm	2	8	18	18	5	2
63	Eu	2	8	18	18	6	2
64	Gd	2	8	18	18	7	2
65	Tb	2	8	18	18	8	2
66	Dy	2	8	18	18	9	2
67	Ho	2	8	18	18	10	2
68	Er	2	8	18	18	11	2
69	Tm	2	8	18	18	12	2
70	Yb	2	8	18	18	13	2
71	Lu	2	8	18	18	14	2
Z	A	K	L	M	N	O 5s5p 5d	P 6s
72	Hf	2	8	18	32	8	2
73	Ta	2	8	18	32	8	2
74	W	2	8	18	32	8	2
75	Re	2	8	18	32	8	2
76	Os	2	8	18	32	8	2
77	Ir	2	8	18	32	8	2
78	Pt	2	8	18	32	8	1
79	Au	2	8	18	32	8	1
80	Hg	2	8	18	32	8	2
81	Tl	2	8	18	32	8	2
82	Pb	2	8	18	32	8	2
83	Bi	2	8	18	32	8	3
84	Po	2	8	18	32	8	4
85	At	2	8	18	32	8	5
86	Rn	2	8	18	32	8	6
Z	A	K	L	M	N	O 5s5p5d 5f	P 6s6p 6d
87	Fr						
88	Ra	2	8	18	32	18	8
89	Ac	Elektronska konfiguracija radona					1
90	Th						2
91	Pa	2	8	18	32	18	2
92	U	2	8	18	32	18	3
93	Np	2	8	18	32	18	4
94	Pu	2	8	18	32	18	5
95	Am	2	8	18	32	18	6
96	Cm	2	8	18	32	18	7
97	Bk	2	8	18	32	18	8
98	Cf	2	8	18	32	18	9
99	Es	2	8	18	32	18	10
100	Fm	2	8	18	32	18	11
101	Md	2	8	18	32	18	12
102	Nb	2	8	18	32	18	13
103	Lw	2	8	18	32	18	14

fazi (simetrično rješenje) ili uvijek u protivnosti faza (antisimetrično rješenje). Frekvencije tih vibracija su dakako različite.

Energije E_a i E_s se mogu izračunati na osnovu računa smetnje. Dobiva se da je promjena energije ΔE helijeva atoma zrog uzajamnog djelovanja između elektrona u prvoj aproksimaciji jednaka

$$\Delta E = \int \int \frac{e^2}{r_{12}} u_n^*(1) v_m^*(2) u_n(1) v_m(2) d\tau \pm \\ \pm \int \int \frac{e^2}{r_{12}} u_n^*(1) v_m^*(2) u_n(2) v_m(1) d\tau,$$

gdje zvezdica označuje kompleksno konjugiranu valnu funkciju. Integracija se vrši po svim koordinatama jednog i drugog elektrona. Prvi integral predstavlja električnu energiju međusobnog djelovanja. Drugi integral je uzrokovani zamjenom mjesta dvaju elektrona, pa se zato zove energija zamjene ili rezonantna energija. Prvi integral je pozitivan, što znači da električna interakcija između dva elektrona olabavljuje njihovo vezanje. Rezonantna energija je također pozitivna. Predznak plus odgovara simetričnoj valnoj funkciji, a predznak minus antisimetričnoj. Svaki nesmetani energetski nivo cijepa se u dva nivoa. Jednom pripadaju simetrične, a drugom antisimetrične valne funkcije. Veličinu cijepanja određuje rezonantna energija. Simetričnim valnim funkcijama pripada viša energija nego antisimetričnim. Simetričnim valnim funkcijama pridružene su antisimetrične valne funkcije spina, pa prema tome opisuju stanje parahelija. Antisimetričnim valnim funkcijama pridružene su simetrične valne funkcije spina i one opisuju stanje ortohelija. Najniži energetski nivo helija može biti opisan samo simetričnom prostornom valnom funkcijom i on pripada stanju parahelija.

Periodni sistem elemenata. Periodičnost fizičkih i kemijskih svojstava elemenata može se objasniti kvantnom teorijom atoma. Izgradnja periodnog sistema elemenata osniva se na ovim principima: 1. elektroni u atomima nalaze se u posve određenim kvantnim stanjima, 2. kvantna stanja su grupirana u ljske i podljske. Ljske K, L, M, N itd. redom omataju atomsku jezgru, ali se može dogoditi da podljske s i p viših ljsaka imaju nižu energiju nego podljske d ili f prethodnih ljsaka. Kvantna stanja se pune tako da se najprije popune stanja najniže energije. 3. za elektrone u atomu vrijedi Paulijev princip.

U tabl. 3 prikazano je kako elektroni popunjaju ljske i podljske. Vidi se, npr., da su oba helijeva elektrona u ljsuci K . Time je ljska K popunjena i prva perioda je završena. U drugoj periodi su svi elementi od litija do neon-a. Sa neonom se zatvara ljska L . Spin i magnetski moment helija i neon-a jednaki su nuli.

Treća perioda završava sa argonom. Međutim, ljska M još nije puna. Usprkos tome u atomu slijedećeg elementa, kaliju, elektron ne ulazi u tu ljsku već u podljsku s ljske N . U atomu kalcija elektron također ide u podljsku s ljske N , ali elektroni slijedećih elemenata, skandija, titana itd. sve do bakra popunjavaju praznine u ljsuci M .

Svojstva elemenata određena su periferijom atoma. Prema tome litij, natrij, kalij, rubidij i cezij moraju imati slična svojstva, jer na perifernoj ljsuci imaju po jedan elektron.

Kvantna teorija lako objašnjava zašto elementi od lantanida do hafnija imaju slična svojstva. Kao što se vidi iz tabl. 3, u atomu lantanida 57. elektron ulazi u podljsku d ljske O . Međutim, u atomu cerija 58. elektron ulazi u posljednju podljsku ljske N i elektroni svih elemenata do hafnija ulaze u tu ljsku. 72. elektron hafnija ide ponovo u podljsku d ljske O . Elektroni elemenata lantanove serije ugraduju se u unutrašnje ljske i periferija tih atoma (ljske O i P) ostaje nepromijenjena, pa su zato i svojstva tih kemijskih elemenata slična. Na isti način se objašnjava zašto i elementi aktinijeve grupe imaju slična svojstva.

I. Šs.

VEZANI ATOMI

Pod vezanim atomom razumijeva se atom koji djeluje na drugi atom ili sistem atoma, za razliku od slobodnog atoma koji je potpuno izoliran. U prirodi, dakako, nema slobodnog atoma; atomi se jedni u odnosu na druge nalaze u gibanju koje je rezultat djelovanja među njima. Iskustvo pokazuje da veličina interakcija zavisi u prvom redu o udaljenosti. Znatni učinci nastaju na udaljenostima koje su reda veličine radijusa atoma, dakle

onda kada se atomi »dodiruju«. To su razmaci od 1...2 Å. Kad su atomi na takvim udaljenostima, oni mogu preći u vezane sisteme, molekule u najširem smislu riječi, čime gube neka od svojih prijašnjih svojstava. Tačnije govoreći, kao što se smatra da je slobodni atom sastavljen od jezgre i skupa elektrona, tako i molekulu treba shvatiti kao sistem od više jezgri i skupa elektrona koji se gibaju u području oko tih jezgri. Međutim, u prvoj aproksimaciji može se takav složeni sistem jezgri i elektrona prikazati svojstvima individualnih atoma koji su na neki specifičan način deformirani. Samo u tom smislu je opravданo govoriti o atomima u molekulama, metalu, kristalnim strukturama itd.

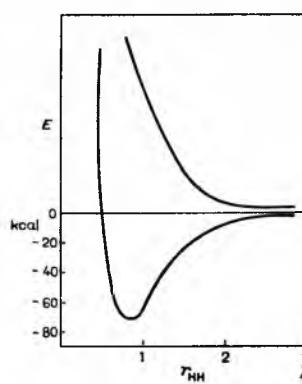
Prijevješko sila koje djeluju među atomima na udaljenostima 1...2 Å i koje drže atome na okupu unutar molekula bilo je dugo nepoznato. Ove kemijske sile pokazuju svojstva koja ih izdvajaju iz kruga sila poznatih u klasičnoj fizici. To su: a) kratak doseg, b) zasićenost i c) usmjerenošć.

Za razliku od gravitacionih i električnih sila, koje po Newtonovu i Coulombovu zakonu opadaju s kvadratom udaljenosti, kemijske sile među atomima opadaju vrlo naglo. Na udaljenostima manjim od 2 Å interakcija atoma dovodi do stvaranja složenog sistema, a na nešto većim udaljenostima, približno 3 Å, ona znatno slabije, energija veze je i do 100 puta slabija, i nastali sistemi mogu se objasniti klasičnim električnim interakcijama.

Zasićenost je vrlo karakteristično svojstvo kemijskih sila. To je uočeno u prvim danima razvoja kemije te je dovelo do spoznaje o atomskoj strukturi materije (Dalton 1800), a kasnije do empirijske teorije valencije, koja čini osnovu savremene kemije. Zasićenost se očituje u inertnosti nekog atoma da na sebe veže broj atoma veći od karakterističnog broja nazvanog valentnošću. Tako npr. ugljik, koji je četverovalentan, veže četiri atoma vodika u metanu CH_4 . Molekula CH_4 je vrlo nestabilna i može se reći da praktički ne postoji. Ali i grupa CH_3 je nestabilna i vrlo reaktivna, jer nije iskorištena maksimalna mogućnost vezanja. Javljuju se dakle neki karakteristični brojevi. U tom smislu postoji izvjesna sličnost među kemijskim i nuklearnim silama.

Usmjerenošć kemijske sile očituje se u određenim prostornim svojstvima molekula. Van't Hoff i Le Bel su 1874 — nezavisno jedan od drugog — pretpostavili tetraedarsku strukturu valentnih smjerova atoma ugljika na osnovu razmatranja geometrijskih izomera. Pasteur je uspio razdvojiti kristaliće vinske kiseline i zaokretanjem ravnine polarizacije dokazati da se radi o asimetričnom ugljikovu atomu, dakle o tetraedarskoj okolini ugljika. Modernim fizičkim metodama (raspršivanjem rendgenskih zraka, raspršenjem neutrona, molekularnom spektroskopijom) danas je upoznata struktura golemog broja molekula i kristala. Staviše, upoznata je i arhitektura tako složenih molekula kao što su vitamin B_{12} i neki proteini.

Tipovi vezâ. Kad se dva atoma približe jedan drugome, dolazi do međusobnog privlačenja i odbijanja elektrona i jezgri obaju atoma zbog Coulombovih sila među njima, i općenito se promjeni energija sistema. Zavisnost sveukupne energije sistema o međusobnoj udaljenosti prikazana je na sl. 19. Postoje naime općenito dvije mogućnosti: ili energija neprestano raste (što znači da ne postoji vezano stanje) ili energija najprije pada i poprima neku najmanju vrijednost, a zatim pri daljem približavanju jezgri vrlo strmo raste. Minimum energije odgovara stabilnoj tvorevinji, molekuli sastavljenoj od atoma A i B . Na taj način nastaje niz molekula, kao npr. H_2 , N_2 , O_2 . Energija veze, tj. dužina minimuma, za većinu je molekula nekoliko elektron-volta (eV), a udaljenosti su reda veličine 1...2 Å. Približavanjem, može se reći, postaju vanjski elektroni zajednički objem jezgrama. U manjoj mjeri se to odnosi na elektrone smještene u nižim lju-



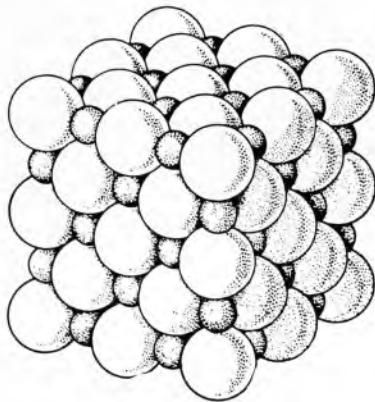
Sl. 19. Ovisnost energije vodikove molekule H_2 o udaljenosti atomâ A .

Si. 19. Ovisnost energije vodikove molekule H_2 o udaljenosti atomâ A . Na taj način nastaje niz molekula, kao npr. H_2 , N_2 , O_2 . Energija veze, tj. dužina minimuma, za većinu je molekula nekoliko elektron-volta (eV), a udaljenosti su reda veličine 1...2 Å. Približavanjem, može se reći, postaju vanjski elektroni zajednički objem jezgrama. U manjoj mjeri se to odnosi na elektrone smještene u nižim lju-

skama, jer se nalaze bliže jednoj ili drugoj jezgri. Ovakve veze koje su karakterizirane zajedničkim elektronima zovu se *kovalentne veze*. U molekulama takve su veze npr. C—H, N—H, O—H, a pogotovo veze istovrsnih atoma kao C—C, N—N, O—O, itd.

Katkada su zajednički elektroni u prosjeku bliže jednom ili drugom atomu, tako da postoji rezultantni električni dipolni moment uslijed nepotpune kompenzacije nabroja jezgara. Tipičan je primjer HCl, koji se može približno prikazati kao sistem $H^{\delta+}Cl^{\delta-}$. U ovakvim slučajevima govoriti se o *polarnim vezama*, zbog izraženih polova molekula.

Granični slučaj $A^{\pm}B^{\mp}$ čini *ionski sistem* koji se bitno razlikuje od sistema s kovalentnim i djelomično polarnim vezama. Ovdje više nema govor o kemijskoj sili u užem smislu, nema usmjerenososti i zasićenosti, a prostorna su svojstva sistema odredena veličinom iona. Reprezentativan primjer je kristal kuhinjske soli, koji čine ioni Na^+ i Cl^- naizmjenično smješteni u uglovima kocke (sl. 20). Među elektronima iona A^+ i iona B^- u ionskom kristalu AB i dalje postoji interakcija, koja se može očitovati na različite načine, ali nema elektrona zajedničkih za oba iona.



Sl. 20. Ionska rešetka Na^+Cl^-

Treći osnovni tip veze je *metalna veza*. Pozitivni ioni atoma metala tvore rešetku, a dio vanjskih (valentnih) elektrona nalazi se u međuatomskom prostoru i giba se po području čitavog kristala. Vanjski elektroni zajednički su svim atomima.

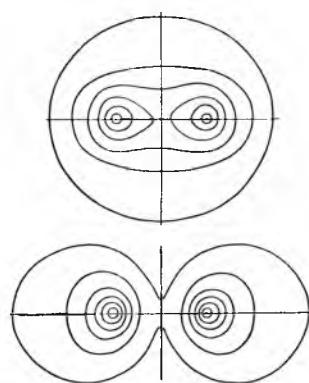
Pored ovih osnovnih tipova postoji niz meduslučajeva, tako da je određivanje tipa veze katkad teško ili čak i nema smisla. Od značajnijih meduslučajeva treba zbog učestalosti i važnosti istaknuti *koordinativnu vezu* A → B, nastalu sudjelovanjem dvaju elektrona koji potječu od istog atoma.

Na udaljenostima nešto većim od radijusa atoma ne dolazi više do miješanja elektrona (kovalentne veze). Time izostaju i osnovne karakteristike kemijskog djelovanja (valentnost i usmjerenosnost), kao i u ionskim kristalnim strukturama, s tom razlikom što nema ni prelaza elektrona na drugi atom. Slaba privlačenja atoma, odnosno molekula, na tim udaljenostima proizlaze iz međusobne polarizacije molekula, interakcije električnih dipola i kvadrupola ili iz magnetskih interakcija. Sile koje dovode do ovih djelovanja na većim udaljenostima zovu se često *van der Waalsovim silama*.

Radius atoma. Atomi i molekule nemaju oštih granica (sl. 21). Kao volumen slobodnog atoma obično se definira onaj volumen koji sadrži 90% elektronskog oblaka. U vezanim sistemima teže je definirati radius atoma uslijed prekrivanja elektronskih oblaka susjednih atoma. S druge strane treba razlikovati i tip veze zbog razlike u distribuciji elektrona. Eksperimentalna istraživanja pokazuju da udaljenost D_{ik} normalne kovalentne veze A_i-B_k ne zavisi o molekuli čiji su atomi A i B konstituenti. Zato se može svakom atomu pridružiti određeni radius R_i , tako da važi

$$D_{ik} = R_i + R_k.$$

Razmak atoma je prikazan sumom njihovih radijusa. Za istovrsne kovalentne veze vrijedi $D_{ik} = \frac{1}{2}(D_{ii} + D_{kk})$,



Sl. 21. Konture jednake elektronske gustoće za simetrično i antisimetrično rješenje dvoatomne molekule

gdje su D_{ii} i D_{kk} razmaci atoma u odgovarajućim dvoatomnim molekulama. U tom smislu definiraju se kovalentni radijusi kao polovica razmaka istovrsnih kovalentno vezanih atoma.

Konstantnost dužine veze karakteristična je i za složenije kovalentne strukture (v. tablice 4 i 5). Na osnovu srednjih vrijednosti za atomske udaljenosti dobiveni su kovalentni radijusi različitih atoma. Kovalentni radijus različit je za jednostruku, dvostruku i trostruku vezu, jer su dužine ovih veza različite.

Tablica 4
KONSTANTNOST UDALJENOSTI C—C U JEDNOSTRUKOJ, DVOSTRUKOJ I TROSTRUKOJ VEZI RAZLIČITIH UGLJKOVIH MOLEKULA

	C—C	C=C	C≡C
dijamant	1,54	1,33	1,21
etan	1,55	1,34	1,20
propan	1,54	1,34	1,19
n-pentan	1,54	1,35	pirilen
ciklopropan	1,53	1,35	
ciklopentan	1,52		
butilbromid	1,55		

Tablica 5
UDALJENOST C—O I C—Cl U RAZLIČITIM MOLEKULAMA

	C—O	C—Cl
dimetileter	1,44	1,76
dioksan	1,46	1,76
metaldehid	1,43	1,77
paraldehid	1,43	1,77

Kovalentni radijusi elemenata iste periode (B, C, N, O, F) opada kako redni broj raste (tabl. 6). Zato što elektron samo djelomično zasjenjuje naboj jezgre (konstanta zasjenjenja za elektrone iste ljeuske iznosi 0,35), efektivni naboj jezgre raste dodavanjem elektrona. Empirijska formula:

$$c = \frac{2}{3}(Z - 1)$$

daje efektivni naboj c u zavisnosti od rednog broja Z sa tačnošću do 2%. Prikažu li se elektroni aproksimativnim funkcijama Slatera $r^{n-1} e^{-cr^n}$, gdje je n glavni kvantni broj, dobiva se za brojčanu vrijednost radijusa atoma izraz n^2/c . Radijusi opadaju s efektivnim nabojem jezgre. Tako kovalentni radijus dušika N u tetrametilamonijum-ionu $[(CH_3)_4N]^+$ iznosi 0,68 Å i manji je od normalne vrijednosti. Ova razlika potječe od prisustva pozitivnog naboja iona, koji je uglavnom koncentriran na atomu dušika.

Tablica 6
KOVALENNTNI RADIJUSI NEKIH ELEMENATA

Veza	B	C	N	O	F	Si	S	Cl
jednostruka	0,88	0,77	0,74	0,74	0,72	1,17	1,04	0,99
dvostruka	0,76	0,66	0,61	0,55		1,07	0,94	
trostruka	0,68	0,60	0,56	0,50		1,00	0,81	

U ionskim sistemima može se govoriti o individualnim atomima s pozitivnim ili negativnim nabojem, pa se ionski radijusi definira relacijom

$$R = \text{konst}(Z - S).$$

Standardni uzorak je sol Na^+F^- , čija oba iona imaju jednake konstante zasjenjenja $S = 4,52$. Iz poznate udaljenosti $Na-F$ od 2,31 Å dobiveni su radijusi $R_{Na^+} = 0,95$ Å i $R_F^- = 1,36$ Å. Pomoću ovih vrijednosti mogu se izvesti ionski radijusi za većinu iona koji dolaze u prirodi (tabl. 7). Neznatno različite vrijednosti dobivaju se upotrebom drugih standarda. Ove razlike, međutim, nisu veće od 0,1 Å i pokazuju granicu tačnosti uvedene koncepcije ionskih radijusa.

Van der Waalsov radius i *metalni radius* atoma definiraju se analogno na osnovu udaljenosti atoma u molekularnim kristalima i metalima.

Tako uvedeni radijusi atoma važe samo za lokalizirane veze. U aromatskim i nezasićenim sistemima postoje karakteristična

odstupanja i varijacije međuatomskih dužina. Tako je u benzenu dužina veze C—C jednaka 1,39 Å, tj. između vrijednosti 1,54 Å za jednostruku vezu C—C i 1,33 Å za dvostruku vezu. U složenijim aromatskim molekulama postaje daljnja manja odstupanja reda veličine 0,10 Å od vrijednosti veze C—C u benzenu, koja se mogu protumačiti delokalizacijom π -elektrona.

Tablica 7
IONSKI RADIJUSI NEKIH ELEMENATA

O ²⁻ 1,40	F ⁻ 1,36	Na ⁺ 0,95	Mg ²⁺ 0,65	Al ³⁺ 0,50	Si ⁴⁺ 0,41
S ²⁻ 1,84	Cl ⁻ 1,81	K ⁺ 1,33	Ca ²⁺ 0,99	Sc ³⁺ 0,81	Ti ⁴⁺ 0,68
Se ⁴⁻ 1,98	Br ⁻ 1,95	Rb ⁺ 1,48	Sr ²⁺ 1,13	Y ³⁺ 0,93	Zr ⁴⁺ 0,80
Te ²⁻ 2,21	I ⁻ 2,16	Cs ⁺ 1,69	Ba ²⁺ 1,35	La ³⁺ 1,15	Ge ⁴⁺ 1,01

Energija veze. Energija E potrebna da se neka molekula s više jednostrukih veza (i, k) rastavi u pojedine atome može se u dobroj aproksimaciji prikazati sumom ΣE_{ik} , gdje je E_{ik} energija potrebna za razbijanje veze među atomima i, k . Ova vrijednost neznatno je zavisna o prisustvu susjednih atoma i za različite veze kreće se od 30 kcal/mol do 150 kcal/mol. U tabl. 8 prikazane su srednje vrijednosti za neke jednostavnije veze. Neki atomi ulaze u vezana stanja iz pobuđenog stanja nešto više energije, pa se razlika mora u pojedinim slučajevima oduzeti. Nažalost, vrijednosti energije valentnih pobuđenja nedovoljno su poznate.

Tablica 8
SREDNJE VRJEDNOSTI ENERGIJE KIDANJA NEKIH JEDNOSTAVNIH VEZA (kcal/mol)

T	i	p	v	e	z	e
X—X	X—H	X—Halogeni	C—X			
C—C 59	C—H 98	C—F 115	C—O 79			
N—N 37	N—H 92	C—Cl 78	C—N 66			
O—O 34	O—H 109	C—Br 67	C—S 62			
Si—Si 45	Si—H 76	Si—F 147				
P—P 53	S—H 87	Si—Cl 90				
S—S 63	P—H 77					

Tablica 9.
SREDNJE VRJEDNOSTI ENERGIJE KIDANJA NEKIH VIŠESTRUKIH VEZA (kcal/mol)

C—C 59	C—O 79	C—S 62	O—O 34
C=C 102	C=O 143	C=S 93	O=O 96
C≡C 126			

Vrijednosti energija veza za dvostrukе i trostrukе veze veće su nego za jednostrukе, ali ne dva i tri puta, već uglavnom nešto manje, kao što se vidi iz tabl. 9.

Energija veze $X—Y$ može se prikazati kao korigirana aritmetička sredina energijā veze $X—X$ i $Y—Y$:

$$E_{(X-Y)} = \frac{1}{2} [E_{(X-X)} + E_{(Y-Y)}] + \Delta_{XY},$$

gdje je Δ_{XY} karakteristična korekcija povezana s elektronegativnošću χ atoma:

$$\Delta_{XY} = 0,231 (\chi_X - \chi_Y)^2 \text{ (u kcal/mol).}$$

S druge strane, elektronegativnost se može prikazati kao suma energije ionizacije I i elektronskog afiniteta A :

$$\chi_X = \frac{1}{130} (I_X + A_X) \text{ (u kcal/mol).}$$

Za ilustraciju prikazane su gornje vrijednosti za neke atome u tabl. 10. Općenito elektronegativnost raste unutar svake periode u periodnom sistemu elemenata.

Tablica 10
ENERGIJA IONIZACIJE, ELEKTRONSKI AFINITET I ELEKTRONEGATIVNOST

Element	Energija ionizacije kcal/mol	Elektronski afinitet kcal/mol	Elektronegativnost kcal/mol
O	313	88	3,5
S	240	48	2,5
N	335	1	3,0
C	259	31	2,5

Međuivalentni kutovi. Interatomske udaljenosti su približno konstantne i ne zavise mnogo o prisustvu susjednih atoma. Štaviše, i kutovi među kemijskim vezama su karakteristični i konstantni za određeni tip molekula. Poznato je da su kutovi među vezama C—H u metanu CH₄ tetraedarski (109°28'). Ova karakteristika je svojstvo centralnog atoma, što potvrđuju eksperimentalni rezultati. Naime, supstitucijom vodika se taj kut ne mijenja, pa tako molekule CH₃Cl, CH₂Cl₂ i CHCl₃ imaju sve tetraedarsku strukturu s međuivalentnim kutovima od 109°. Neznatne razlike od $\pm 2^\circ$ mogu biti uzrokovane uzajamnim djelovanjem nevezanih atoma, dok bi svako veće odstupanje označavalo promjenu valentnog stanja centralnog atoma. U tabl. 11 sumirane su

Tablica 11
EKSPERIMENTALNE VRJEDNOSTI ZA VALENTNE KUTOVE NEKIH ELEMENATA I SPOJEVA

H ₂ O (plin)	H—O—H	105°	spektroskopski
(CH ₃) ₂ O (plin)	C—O—C	111°	elektronska difracija
CH=CH CH=CH	C—O—C	107°	elektronska difracija
H ₂ S (plin)	H—S—H	92°	spektroskopski
S ₈ (plin)	S—S—S	100°	rendgenske zrake
S ₈ (kristal)	S—S—S	106°	elektronska difracija
NH ₃ (plin)	H—N—H	108°	spektroskopski
N(CH ₃) ₃ (plin)	C—N—C	108°	elektronska difracija
PH ₃ (plin)	H—P—H	93°	spektroskopski
P (kristal)	P—P—P	99°	rendgenske zrake
P(CH ₃) ₃ (plin)	C—P—C	100°	elektronska difracija

eksperimentalne vrijednosti za neke kutove među vezama atoma u molekulama. Konstantnost kuta valencije odraz je izvjesne individualnosti atoma unutar vezanih sistema. Tako npr. kut C—C—C u (CH₃)₃CH, (CH₃)₂CCl i (CH₃)₂CBr iznosi u sva tri slučaja 111° 30' $\pm 2^\circ$. Kutovi centralnog atoma ugljika nisu se izmijenili unatoč promjeni najbliže okoline. Pregledom eksperimentalnih podataka utvrđeno je da postoji nekoliko osnovnih geometrijskih struktura u kojima se atomi pojavljuju. Najvažniji slučajevi i odgovarajući valentni kutovi dani su u tabl. 12.

Tablica 12
GEOMETRIJSKA STRUKTURA NAJBLIŽE OKOLINE ATOMA

Broj susjednih atoma	Geometrijska konfiguracija	Kutovi	Primjer
2	linearna angularna	180° 105° 120°	CO ₂ H ₂ O benzen \prec C—C—C
3	istost. trokut u ravnini piramida nepravilna (oblik T)	120° 109° 100°	SO ₃ NH ₃ spojevi među halogenima, npr. ClF ₃
4	tetraedar kvadrat	109° 90°	CH ₄ Ni(CN) ₄
5	bipiramida	120°, 90°	Fe(CO) ₅
6	oktaedar	90°	UF ₆
8	dodekaedar antiprizma		Mo(CN) ₈

Eksperimentalne metode određivanja geometrije molekula dijele se na dvije grupe: spektroskopske i difrakcione metode. U prvu grupu idu čisti rotacioni spektri, rotaciona struktura vibracionih i elektronskih spektara, zatim rotacioni Raman-spektri. Ovamo spadaju i spektri nuklearne magnetske rezonancije. U difrakcione metode ide raspršenje rendgenskih zraka i raspršenje neutrona. Svaka od tih metoda ima izvjesne prednosti, pa se one medusobno nadopunjaju. Za kvalitativno određivanje struktura korisne su i metode koje daju uvid u simetriju sistema kao što su: vibracioni spektri, klasična stereokemija, dipolni momenti i magnetska mjerena.

Atomi u kristalu

Zgodno je promatrati odvojeno slabo vezane atome od jako vezanih atoma. Medu prve spadaju atomi u kristalima, gdje su atomi na takvim udaljenostima da ne dolazi do prekrivanja elektronskih oblaka susjednih atoma. Elektrostatske interakcije dovode do korekcije energetskih nivoa elektrona, dok valne funkcije u prvoj aproksimaciji ostaju nepromijenjene. Kako slobodni atom ima sfersnu simetriju, zbog čega veći broj elektrona ima jednaku energiju (degeneracija vezana uz kvantni broj l), dolazi do cijepanja tih degeneriranih nivoa uslijed reducirane simetrije atoma uklopljenog u kristalnu rešetku. Nove se energije dobivaju primjenom računa smetnje:

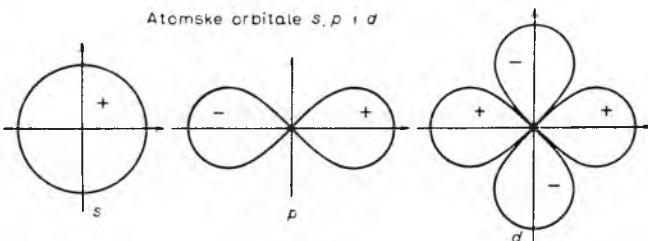
$$E_i = \int \Psi_i H' \Psi_i d\tau,$$

gdje je Ψ_i valna funkcija i -og elektrona neperturbiranog (slobodnog) atoma, a H' je dodatni elektrostatski potencijal uslijed Coulombove interakcije susjednih atoma. U slučaju n puta degeneriranog nivoa, nove se energije dobivaju iz jednadžbe:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & H_{n3} & \dots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0.$$

Taj je postupak razradio H. Bethe 1929 pri studiju atema u kristalnim rešetkama metala. Ilse i Hartmann primjenjuju 1951 Betheovu teoriju kristalnog polja na kompleksne i rješavaju niz strukturnih problema kemijske kompleksne spojeva.

Jako vezani atomi nalaze se u molekulama, gdje dolazi do prekrivanja elektronskih oblaka susjednih atoma. Ovdje se ne može primijeniti račun smetnje, te već u prvoj aproksimaciji valja tražiti ne samo nove energije elektrona već i nove valne funkcije. Velik doprinos rješavanju ovog problema dao je L. Pauling 1932 pokazavši kako se od poznatih valnih funkcija elektrona slobodnog atoma, atomske orbitala s , p , d (sl. 22), mogu sagraditi nove hibridne orbitale koje udovoljavaju novim zahtjevima simetrije i daju usmjerene elektronske funkcije (molekularne orbitale) pogodne za formiranje kemijskih veza.



Sl. 22. Oblici atomske valne funkcije (ovisnost o polarnom kutu φ)

Teorija kristalnog polja. Zbog usmjerenosti kemijskih veza i pravilne geometrijske strukture kristala može se očekivati da će u takvim složenim sistemima polarna kutna zavisnost valnih funkcija elektrona biti vrlo važna. U slobodnom atomu zavisnost valne funkcije o polarnim kutevima ϑ , φ daju kugline funkcije $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$. Indeks l definira red funkcije i ima značenje orbitalnog kvantnog broja. Sve funkcije istog l , kojih ima $2l+1$, medusobno su degenerirane, a razlikuju se indeksom m , koji može primati vrijednosti od $-l$ do $+l$ i ima značenje magnetskog kvantnog broja. U tabl. 13 navedeni su primjeri kuglinih funkcija. Orbitala

s je sfersno simetrična. Linearnim realnim kombinacijama kuglinih funkcija istog l dobiva se polarna zavisnost atomskih orbitala (tabl. 14). Tri orbitala p , koje su aksijalno simetrične, orijentirane su duž osi x , y , i z i imaju karakteristični oblik osmice.

Tablica 13
KUGLINE FUNKCIJE

Y_{00}	$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
Y_{10}	$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
Y_{11}	$= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}$
Y_{20}	$= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right)$
Y_{21}	$= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}$
Y_{22}	$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}$
Y_{30}	$= \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \cos \vartheta \right)$
Y_{31}	$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{i\varphi}$
Y_{32}	$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{2i\varphi}$
Y_{33}	$= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \vartheta e^{3i\varphi}$
$Y_{l,-m}$	$= (-1)^m Y_{-l,m}$

Tablica 14.
ATOMSKE ORBITALE

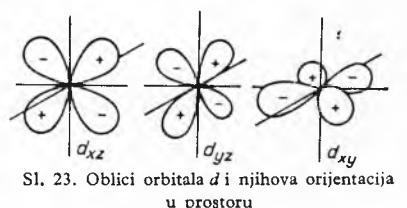
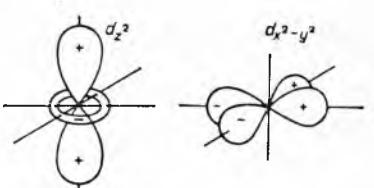
$l=0$	$s \sim 1$	$l=2$	$d_{x^2-y^2} \sim \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$
			$d_{xy} \sim \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi$
$l=1$	$p_x \sim \sin \vartheta \cos \varphi$	$d_{xz} \sim \sin \vartheta \cos^2 \vartheta \cos \varphi$	$d_{yz} \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$
	$p_y \sim \sin \vartheta \sin \varphi$	$d_{yx} \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi$	$d_z^2 \sim (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
	$p_z \sim \cos \vartheta$		

Orbitale d imaju složeniji oblik, sličan četverolistu djeteline i među sobom se razlikuju samo orijentacijom u prostoru. Orbitale d_{xy} , d_{yz} i d_{zx} smještene su u ravnicama xy , yz i zx , pod 45° prema odgovarajućim koordinatnim osima, dok orbitale $d_{x^2-y^2}$, $d_{y^2-z^2}$ i $d_{z^2-x^2}$ leže u koordinatnim ravninama i usmjerene su duž koordinatnih osi. Posljednje tri orbitale d nisu linearno nezavisne, te se obično uzima par $d_{x^2-y^2}$ i d_z^2 , gdje je (v. sl. 23):

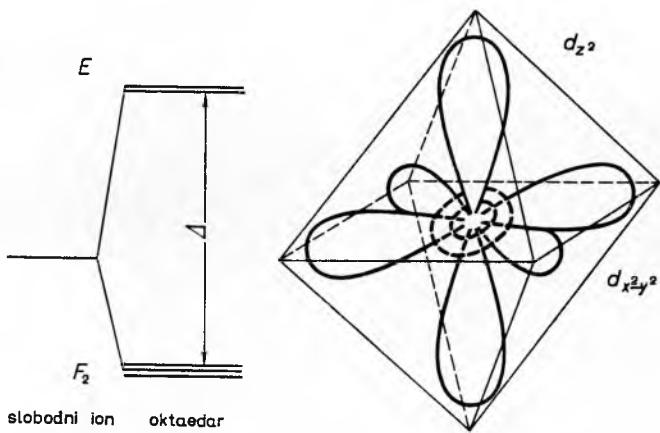
$$d_z^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} (d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2}).$$

Orbitala d_z^2 je aksijalno simetrična. Kugline funkcije trećeg reda, Y_{3m} , tvore orbitale f koje su još složenijeg oblika i nije ih potrebno detaljnije razmatrati, jer se rijedko upotrebljavaju.

O geometriji sistema, tj. o rasporedu susjednih atoma, o prirodi liganja i o efektivnom naboju centralnog atoma zavisiće veličina novih energetskih terma elektrona. Neka su npr. su-



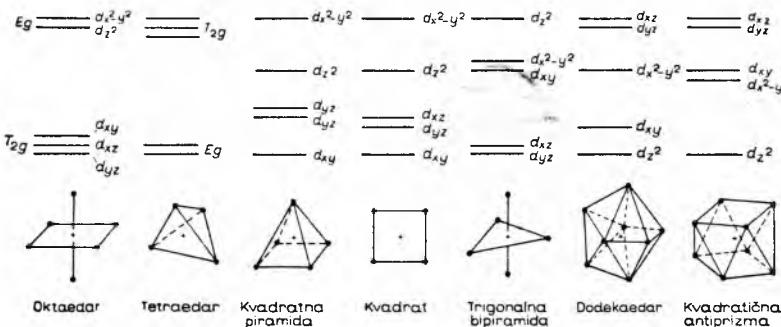
sjedni atomi raspoređeni u uglove pravilnog oktaedra. Koordinatni sistem je orijentiran tako da se atomi Y nalaze na koordinatnim osima. Treba analizirati relativne promjene energije unutar svake podljuske i naći način cijepanja degenerativnih nivoa. Za oktaedar se rezultati dobivaju lako, zahvaljujući njegovoj visokoj simetriji. Tri orbitale p očito ostaju i dalje međusobno ekvivalentne, jer su jednako orijentirane prema atomima X. Orbitale d se razlikuju: $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} (odnosno $d_{y^2-z^2}$ i $d_{z^2-x^2}$) usmjerene su duž koordinatnih osi i međusobno su ekvivalentne, dok su d_{xy} , d_{yz} i d_{zx} usmjerene prema bridovima i izbjegavaju smjerove atoma X. Za negativno nabijene atome X bit će energetski povoljnije orbitalne koje izbjegavaju blizinu liganda. Za oktaedar su orbitalne $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} energetski nepovoljne, dok su naprotiv orbitalne d_{xy} , d_{yz} i d_{zx} energetski povoljne. Zato se degenerirani nivoi cijepaju (sl. 24).



Sl. 24. Cijepanje energetskog termina d -elektrona u elektrostatskom polju oktaedra i smještaj energetski nepovoljnih orbitala unutar oktaedra

Pored pravilnog oktaedra često se javljaju u prirodi i druge geometrijske strukture: tetraedar, kvadrat, trigonalna piramida, trigonalna i kvadratična antiprizma, dodekaedar. Katkada je pak simetrija okoline narušena stranim ili nepravilno raspoređenim atomima. Pomoću teorije grupa, koja se bavi pravilnostima zavisnim o simetriji sistema, može se za sve moguće geometrijske forme predskazati način cijepanja nivoa p , d , f . Ipak ova elegantna metoda ne daje relativni redoslijed nivoa, koji zavisi ne samo o simetriji sistema već i o njegovoj geometriji, tj. međusobnim udaljenostima atoma, njihovom broju i rasporedu. Tako npr. spljošteni oktaedar i kvadrat imaju iste elemente simetrije: jednu horizontalnu ravninu i četiri vertikalne ravnine refleksije. Odavde slijedi da se orbitalne p i d cijepaju u oba slučaja na isti način. Tako se orbitalne d cijepaju u jedan dvostruko degenerirani i tri jednostruka energetska nivoa. Redoslijed ovih nivoa, tj. veličina cijepanja, razlikuje se za svaki slučaj i mora se posebno izračunati. Sami ovi računi nešto su duži s obzirom na razvoj članova $1/r_{ik}$ (udaljenost elektrona i i jezgre k) u red Legendreovih polinoma. Tako se u slučaju pravilnog oktaedra dobiva za potencijal smetnje

$$V = \text{konst.} + F(r) + D(x^4 + y^4 + z^4).$$



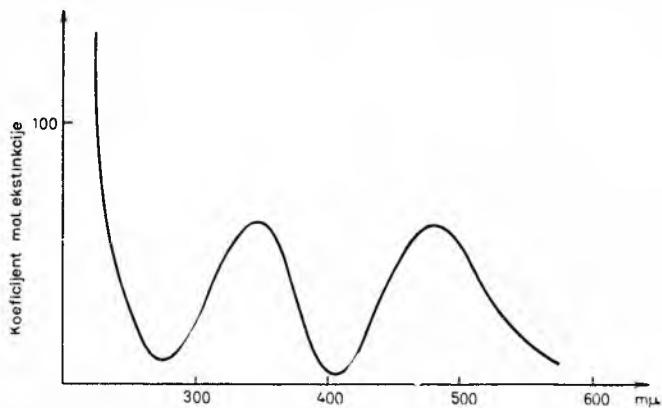
Sl. 25. Cijepanje energije d -elektrona u elektrostatskom polju za različite poliedre

Prva dva člana ne narušavaju sfernu simetriju koju inače ima slobodni atom, pa utječu podjednako na sve orbitale iste podljuske; posljednji član izraza dovodi do cijepanja orbitalne d .

Tipične sheme cijepanja orbitala d i redoslijed novih termina za neke važnije slučajeve prikazuje sl. 25. Ove nove nivo zapošjedu raspoloživi elektroni. Ukoliko nisu svi nivoi popunjeni, može elektron apsorpcijom energije preći na viši nivo. Frekvenčije pripadnih prelaza padaju obično u vidljivo područje svjetlosti. Apsorpcija ispod 300 nm, čiji je intenzitet oko 100 puta veći od apsorpcije u vidljivom dijelu spektra, dolazi uslijed elektronskog pobuđenja koje je vezano s promjenom elektronske ljske, dok apsorpcija u vidljivom području dolazi uslijed prelaza unutar podljuske d i uzrokuje obojenost većine kompleksnih spojeva (sl. 26). Redoslijed popunjavanja orbitalne d zavisi o veličini cijepanja Δ . Za slabo ligandno polje, Δ je relativno maleno pa je energetski povoljniji raspored u kojem sukcesivnim dodavanjem elektrona zaposjedaju različite orbitalne d , dakle imaju različite prostorne funkcije, a paralelni spin. Zbog toga takvi sistemi imaju rezultantni magnetni moment (paramagnetizam, primjer $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). Za $\Delta \rightarrow 0$ ovaj redoslijed popunjavanja vodi na poznato Hundovo empirijsko pravilo o konfiguracijama atoma sa djelomično zaposjednutim degeneriranim nivoima. Obratno, za jako ligandno polje energetski je povoljnije sparivanje elektrona suprotnih spinova na istoj orbitali, jer su razlike energija orbitala d velike. Takvi spojevi s parnim brojem elektrona su dijamagnetični (primjer $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). Za jednostavne oktaedarske komplekse separacija orbitala d iznosi od 20 do 50 kcal/mol. Vrijednost Δ zavisi kako o prirodi liganda tako i o efektivnom naboru atoma. Ove vrijednosti važe za prelazne elemente prve serije:

- 1) za hidrate dvovalentnih iona $\Delta = 7500 \dots 12500 \text{ cm}^{-1}$,
- 2) za hidrate trovalentnih iona $\Delta = 13000 \dots 21000 \text{ cm}^{-1}$.

Ligandi se mogu poredati u niz I^- , Br^- , Cl^- , F^- , H_2O , oksalati, piridin, NH_3 , etildiamin, NO_2^- , CN^- , u kojem orbitalno cijepanje Δ



Sl. 26. Tipični apsorpcioni spektar kompleksa u vidljivom području

pripadnih kompleksa postepeno raste od iona halogenâ do iona cijiana.

Podjela kompleksa u slabe i jake, s obzirom na veličinu elektrostatskog djelovanja liganda, nužno je aproksimativna. Postoji niz slučajeva koji se ne mogu svrstati ni u jednu od ovih ekstremnih grupa. Za »slabo polje« je ukupni dobitak orbitalne energije djelomično smanjen većom Coulombovom interakcijom elektrona i gubitkom kvantnomehaničke energije izmijene, koja je nula za par elektrona suprotnih spinova, a različita od nule za elektrone paralelnih spinova. Za slabo ligandno polje kompleksa sa slijednim spinovima bit će $\Delta > \Pi$, ako se sa Π označi srednja energija sparivanja elektrona d . Energija orbitalnog cijepanja Δ i energija sparivanja spina elektrona Π može se izračunati iz molekularnih i atomske spektara. Iz tabl. 15 se vidi da je Π znatno veći od Δ za sve dvovalentine ione a također za Mn^{3+} i Fe^{3+} . Za Co^{3+} razlika je dosta ma-

lena, oko 2000 cm^{-1} , pa iako je osnovno stanje dijamagnetično, vjerojatno već termička pobudjenja dovode do paramagnetičnog stanja. Tako je $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vrlo blizu prelazne tačke $\Delta = \Pi$.

Tablica 15

ENERGIJE ORBITALNOG CIJEPANJA Δ I ENERGIJE SPARIVANJA SPINA ELEKTRONA Π ZA NEKE KOMPLEKSE METALA S VODOM

Broj d elektrona	ion	$\Delta \text{ u cm}^{-1}$	$\Pi \text{ u cm}^{-1}$
4	Cr^{3+}	13 900	23 500
4	Mn^{3+}	21 000	28 000
5	Mn^{4+}	7 800	25 500
5	Fe^{3+}	13 700	30 000
6	Fe^{4+}	10 400	14 600
6	Co^{3+}	17 000 — 19 000	21 000
7	Co^{4+}	9 700	22 500

Teorija usmjerene valencije

U slučaju jače interakcije dolazi do znatnije deformacije orbitala. Štaviše, često dolazi do mogućnosti prelaza elektrona iz područja jednog atoma na područje drugog atoma. Ovi su slučajevi naročito važni za objašnjenje prirode kemijske veze, budući da udaljenosti među atomima u molekulama omogućuju takve prelaze elektrona. Orbitalne s , p , d slobodnog atoma nemaju prostorna svojstva usmjerenoosti koja su eksperimentalno ustanovljena. Tako se npr. na osnovu orbitala s , p_x , p_y i p_z atoma ugljika ne može objasniti tetraedarska struktura metana CH_4 i drugih zasićenih spojeva ugljika. Također se ne može razumjeti planarna struktura benzenskog prstena. Pauling je našao izlaz pretpostavkom da se elektroni mogu opisati novim orbitalama koji se dobivaju linearnim kombinacijama orbitala s , p , d slobodnog atoma. Tako se za ugljik uzima

$$\begin{aligned}\Theta_1 &= \frac{1}{2}[s + p_x + p_y + p_z], \\ \Theta_2 &= \frac{1}{2}[s - p_x - p_y + p_z], \\ \Theta_3 &= \frac{1}{2}[s - p_x + p_y - p_z], \\ \Theta_4 &= \frac{1}{2}[s + p_x - p_y - p_z].\end{aligned}$$

Ove se orbitale zovu hibridi, jer nastaju hibridizacijom (miješanjem) orbitala slobodnog atoma. U ugljiku se dobiju četiri ekvivalentne orbitale, usmjerene u uglove pravilnog tetraedra (sl. 27).

Djelomična usmjerenoost na poluosima je vrlo važno svojstvo hibrida, koje dolazi do izražaja pri stvaranju kemijskih veza. Interakcije koje dovode do stabilne kemijske veze mogu se interpretirati prekrivanjem orbitala susednih atoma, pa je vrlo povoljno ako su orbitale usmjerene duž poluos, jer onda efikasnije učestvuju u kemijskom vezivanju.

Hibridi usmjereni u uglove tetraedra zovu se *tetraedarski hibridi* i označuju se skraćeno simbolom sp^3 , budući da su nastali kombinacijom jedne orbitale s i tri orbitale p . Kut koji oni međusobno zatvaraju je tetraedarski kut $\vartheta = 109^\circ 28'$, koji je određen jednadžbom $\cos \vartheta = -\frac{1}{3}$ (sl. 28).

Struktura benzenskog prstena, planarnost i kutovi od 120° između veza C—C mogu se protumačiti kombinacijama

$$\begin{aligned}T_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_x, \\ T_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y, \\ T_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y,\end{aligned}$$

koje su nastale jednakom raspodjelom orbitala s , p_x i p_y , dok je orbitala p_z ostala neupotrijebljena. Valna funkcija p_z je antis-

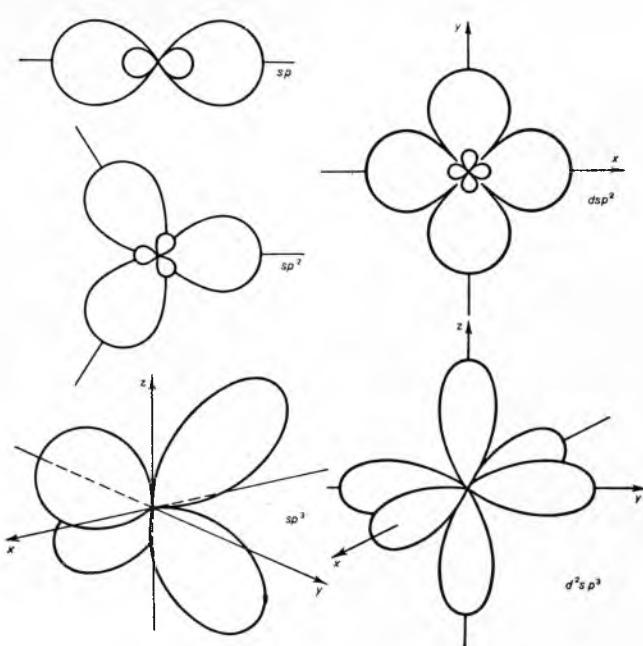
imetrična s obzirom na ravnicu hibrida T_1 , T_2 i T_3 (mjenja predznak pri refleksiji) i kad učestvuje u vezivanju dovodi do π -veze. Ovi hibridi se označuju simbolom sp^2 i zovu se *trigonarni hibridi*.

Hibridi usmjereni u uglove kvadrata oktaedra i linearni hibridi glase:

$$\begin{aligned}K_1 &= \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}, \\ K_2 &= \frac{1}{2}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}, \\ K_3 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}, \\ K_4 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}O_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2}, \\ O_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2}, \\ O_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}, \\ O_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}, \\ O_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}, \\ O_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}, \\ D_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x), \\ D_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x).\end{aligned}$$

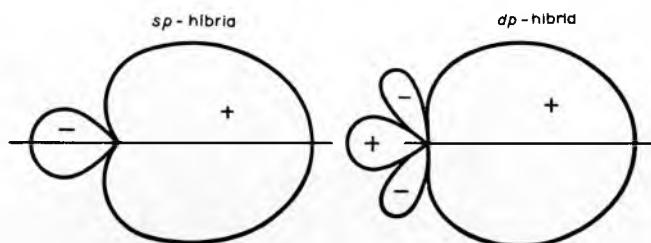
Oni se označuju skraćeno simbolima dsp^2 , d^2sp^3 i sp . To su ujedno najvažniji slučajevi, kojima se može protumačiti arhitektura gotovo svih kemijskih tvorevina.



Sl. 28. Najvažniji Paulingovi hibridi. sp linearni, sp^2 trigonalni, sp^3 tetraedarski, d^2sp^3 kvadratni i d^2sp^3 oktaedarski

Kimball je 1940 na osnovu teorije grupa pokazao da su u pojedinim slučajevima s i d_z^2 , odnosno par p_x, p_y i par $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ ekvivalentni s obzirom na prostorne osobine, pa se prilikom izgradnje hibrida mogu zamijeniti. Dobiveni hibridi se međusobno kvalitativno ne razlikuju (v. sl. 29). Tako se umjesto trigonalnih hibrida T_1, T_2, T_3 mogu npr. tvoriti hibridi

$$\begin{aligned}T_1' &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}d_{x^2-y^2}, \\T_2' &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{1}{\sqrt{6}}d_{x^2-y^2} - \frac{1}{\sqrt{2}}d_{xy}, \\T_3' &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}d_{x^2-y^2} + \frac{1}{\sqrt{2}}d_{xy},\end{aligned}$$

Sl. 29. Oblik hibrida sp i dp

dakle umjesto hibrida sp^2 hibridi sd^2 . Svi važniji slučajevi svrstani su u tabl. 16, gdje je za ilustraciju dat i po jedan jednostavni primjer. Interesantno je primijetiti da kocka ne dolazi u obzir kao forma izgradnje molekula jer bi bilo potrebno upotrijebiti orbitale f da bi se sagradilo osam ekvivalentnih orbitala orijentiranih prema uglovima kocke. Iz sličnih razloga ugljik ne stvara veze usmjerene u uglove kvadrata, budući da su za to potrebne orbitale d , kojih atom ugljika nema. U težim atomima Th, U i drugim čini se da elektroni f dobivaju stanovitu važnost, pa treba razmatrati i eventualni doprinos kuglinih funkcija trećeg reda Y_{8m} .

Tablica 16
KIMBALLOVA TABLICA

Koordinacioni broj	Konfiguracija	Raspored	Simetrija	Primjer
2	$sp\ dp\ p^2\ ds\ d^2$	linearan angularan	$D_{\infty h}$ $C_{\infty v}$	CO_2 H_2O
3	$sp^3\ dp^2\ d^2s\ d^3$ dsp $p^3\ d^2p$	trigonalan (ravnina) nesimetričan (ravnina) trigonalna piramida	D_{3h} $C_{\infty v}$ $C_{\infty v}$	BF_3 NH_3
4	$sp^3\ d^{2s}$ $dsp^2\ d^2p^3$ $d^2sp\ dp^3\ d^3p$ d^4	tetraedar kvadrat nepravilni tetraedar tetragonska piramida	T_d D_{4h} $C_{\infty v}$ $C_{\infty v}$	CH_4 Ni(CN)_4^{4-}
5	$dsp^3\ d^2sp$ $d^2sp^3\ d^4s\ d^2p^3\ d^4p$	bipiramida tetragonska piramida	D_{5h} $C_{\infty v}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	d^2sp^3 $d^4sp\ d^5p$	oktaedar trigononalna prizma	O_h D_{3h}	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
7	$d^4sp^3\ d^2sp$ $d^4sp^3\ d^2p^3\ d^4p^3$			$(\text{ZrF}_4)^{8-}$ $(\text{TaF}_6)^{8-}$
8	d^4sp^3 $d^6p^3\ d^4sp^3$	dodekaedar antiprizma	D_{4d} D_{4d}	$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$

Atomi u molekulama

Molekula je složen sistem sastavljen od više atoma, u normalnim uvjetima stabilan. Govori se o atomima u molekulama, iako bi pravilnije bilo govoriti o višejezgrenom sistemu okruženom elektronima. Međutim, gotovo svi unutrašnji elektroni i dalje ostaju lokalizirani uz svoje jezgre, stvarajući centre oko kojih

se gibaju vanjski valentni elektroni, za koje se ne može više reći da pripadaju samo jednom atomu. Ovi valentni elektroni su više ili manje delokalizirani duž spojnica dvaju ili više atoma i odgovorni su za »cementiranje« molekule. Pored gibanja elektrona, ovakav sistem ima i drugih oblika gibanja: vibracije jezgara oko vlastitih položaja ravnoteže, rotacije cijele molekule, a katkada i relativne rotacije dvaju ili više dijelova molekule. Gibanje u prostoru, čiji su to razni oblici, karakterizira se prostornim dijelom valne funkcije. Svojstva sistema vezana za spin elektrona i jezgara mogu se međutim promatrati odvojeno zbog slabe međusobne interakcije. Zato je dobra aproksimacija

$$\Psi = \psi_p (\text{prostorna zavisnost}) \cdot \psi_s (\text{spinska zavisnost}),$$

gdje je ψ_p funkcija koordinata svih elektrona q_i i svih jezgri Q_i . Funkcija ψ_s ima samo diskretnu vrijednost, jer spin može imati samo određene vrijednosti. Za elektron je spin jednak $\pm \frac{h}{2\pi}$.

Za jezgre broj komponenata zavisi o veličini spina jezgre.

Vrlo je dobra daljnja aproksimacija u kojoj se odvojeno promatra gibanje elektrona i vibracije jezgre. Zbog vrlo velike razlike između mase elektrona i mase jezgre (1 : 2000 za najlakši atom H) postoje goleme razlike između brzina i energija gibanja elektrona i jezgri.

Slično se mogu odvojeno promatrati spinske funkcije elektro- na i jezgri zbog slabe magnetske interakcije među njima. Totalna valna funkcija molekule ima oblik produkta

$$\Psi = (\text{elektronsko gibanje}) (\text{vibracija}) (\text{rotacija}) (\text{spin elektrona}) (\text{spin jezgri}),$$

a cijelokupna energija ima oblik sume

$$E = E_{\text{elektr.}} + E_{\text{vibr.}} + E_{\text{rot.}} + E_{\text{spin el.}} + E_{\text{spin jezgri}}.$$

Svaki od ovih članova odgovoran je za energetske prelaze u svojem dijelu spektra i istražuje se karakterističnim metodama: $E_{\text{elektr.}}$ ultravioletnom spektroskopijom; $E_{\text{vibr.}}$ infracrvenom spektroskopijom, Raman-spektroskopijom; $E_{\text{rot.}}$ mikrovalnom spektroskopijom; $E_{\text{spin el.}}$ elektron-spin-rezonancijom; $E_{\text{spin jezgri}}$ nuklearnom magnetskom rezonancijom.

Treba naglasiti da je valna funkcija u obliku produkta aproksimacija koja je ograničena i katkada nije prikladna. Tada se govori o interakcijama. Tako interakcija elektronskog gibanja i vibracija dovodi do Jahn-Tellerova efekta, koji pokazuje kako je u nekim slučajevima deformirana geometrijska struktura molekula stabilnija od pravilne. Slično, interakcija vibracije i rotacije dovodi uslijed Coriolisove sile do perturbacija rotacijskih nivoa nekih više simetričnih molekula.

Elektronsko gibanje, i to vanjskih, perifernih elektrona, odgovorno je za stvaranje kemijske veze. Termin »kemijske sile« dovodi u izvjesnom smislu do zabune, jer implicira neko novo specifično svojstvo atoma. Međutim, primjenom kvantne mehanike uspjeli su Heitler i London 1927 pokazati da je kovalentna kemijska veza u molekuli H_2 rezultat Coulombove interakcije. Poopćenje ovog rezultata na višeatomne molekule odgovara Kosselovoj teoriji okteta i hipotezi o nastajanju kovalentne veze sparivanjem dvaju elektrona obaju atoma koji učestvuju u vezi. Pored Schrödingerove jednadžbe odlučnu važnost ima kvantna statistika. Naime, klasična fizika, čiji je osnov Newtonova mehanika, koristila se statistikom koju je u zaokruženom obliku dao Boltzmann, a kojoj je osnova pretpostavka razlikovanje individualnih čestica. Kvantna fizika se temelji na valnoj mehanici, a upotrebljava statistiku koja se osniva na hipotezi o nemogućnosti razlikovanja dviju ili više identičnih čestica. Za elektrone čiji je spin $\frac{1}{2}$ (a i za ostale čestice s polovičnim spinom) to dovodi do zahtjeva da totalna valna funkcija bude antisimetrična s obzirom na zamjenu koordinata dviju čestica. Pripadna statistika zove se Fermi-Diracovom. Za α -čestice (i za ostale čestice cjelobrojna spin-a; 0, 1) totalna valna funkcija mora biti simetrična s obzirom na zamjenu svih koordinata. Takve čestice opisuje Einstein-Boseova statistika.

Elektroni se dakle ne mogu razlikovati jedni od drugih. Piše li se $\psi_a(1) \psi_b(2)$ kao približni oblik valne funkcije $\Psi(1,2)$ za molekulu H_2 , gdje su ψ_a i ψ_b valne funkcije vodikovih atoma A i B (sl. 30), rješenje zadovoljava dok su jezgre A i B u

većim udaljenostima. Kad su udaljenosti manje, dolazi do prekrivanja ovih funkcija, pa se više ne mogu razlikovati pojedini elektroni. Rješenje je tada oblika

$$\Psi(1, 2) = \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \pm \psi_b(1) \cdot \psi_a(2),$$

kako su to pretpostavili Heitler i London. Pripadna Schrödingerova jednadžba glasi:

$$\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot [E + \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2b}} \right) \cdot e^2] \Psi = 0,$$

gdje članovi $\frac{1}{R}$ i $\frac{1}{r_{12}}$ predstavljaju međusobno odbijanje jezgri i međusobno odbijanje elektrona, a ostali članovi u okrugloj zgradi predstavljaju privlačenje prvog i drugog elektrona k jezgri A odnosno jezgri B. Rješavanjem se dobiva za energiju

$$E = E_H + \frac{1}{R} + \frac{C \pm R}{1 \pm S},$$

gdje je E_H energija elektrona u slobodnom vodikovom atomu, a C, R i S ovi integrali:

Integral $C = \int \psi_a \frac{1}{r_{1b}} \psi_a d\tau$ predstavlja Coulombovu energiju kojom jezgra B privlači elektronski oblak dan sa ψ_a^2 .

Integrali $R = \int \psi_a \frac{1}{r_{1b}} \psi_b d\tau$ i $S = \int \psi_a \psi_b d\tau$ nemaju analogno klasično obrazloženje i tipične su kvantomehaničke veličine koje dolaze uslijed prisustva »miješane« gustoće $\psi_a(1)\psi_b(1)$, koja je rezultat zamijenjenih koordinata, tj. kvantne statistike, nerazlikovanja identičnih čestica. Energija dana integralom R naziva se rezonantnom energijom jer se može zamisliti da je ova dodatna stabilizacija nastala rezonancijom među ekvivalentnim komponentama

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \text{ i } \psi_b(1)\psi_a(2).$$

Treba naime uočiti da upravo prisustvo ovog člana R dovodi do minimuma (v. sl. 19) u energetskoj krivulji, dokle do stabilne molekule H_2 . Često se govori o kemijskim silama kao o silama zamjene; taj naziv dolazi od prisustva integrala R, koji sadrži »zamijenjene« koordinate. Integral S, integral prekrivanja, također je tipična kvantomehanička veličina, koja se međutim u prikazima često zanemaruju jer unosi samo kvantitativne korekcije.

Alternativni pristup objašnjenju prirode kemijske veze potiče od Hunda (kasnije razrađen od Mullikena, Lennard-Jonesa i Coulsonea), a osniva se na ideji o molekularnim orbitalama, valnim funkcijama elektrona u molekuli, koje se razlikuju od atomske orbitala s, p, d ili hibrida po tome što su policentrične. Umjesto rješavanja polazne $3N$ -dimenzionalne Schrödingerove jednadžbe za N elektrona, zanemaruju se međusobno Coulombovo odbijanje elektrona i promatra se N jednostavnijih 3-dimenzionalnih jednadžbi za pojedine elektrone. Tako se dolazi do molekularnih orbitala. Rješavanje Schrödingerove jednadžbe je dosta složeno, pa se najčešće vrši daljnja aproksimacija uz pretpostavku da se molekularne orbitale mogu prikazati linearnom kombinacijom atomske orbitala

$$\Psi_t = \sum c_{tk} \cdot \Phi_k.$$

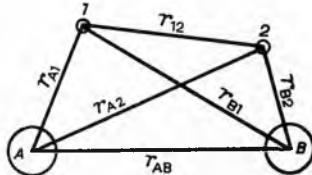
Φ_k su atomske orbitale (s, p, d ili hibidi). Sada se račun svodi na određivanje konstanata c_{tk} . Uvrštanjem gornje sume u jednadžbu

$$(H - E) \Psi = 0$$

dolazi se, uvođenjem uobičajenih oznaka za matrične elemente, do jednadžbe

$$\sum_k c_k (H_{tk} - E S_{tk}) = 0,$$

gdje je $H_{tk} = \int \Phi_t \cdot H \Phi_k d\tau$, a $S_{tk} = \int \Phi_t \Phi_k d\tau$.

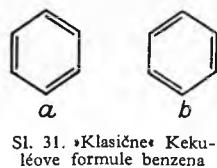


Sl. 30. Koordinate i međusobne udaljenosti jezgara i elektrona molekule H_2

Sa $k = 1, 2, \dots, n$ dobiva se tako sistem homogenih linearnih jednadžbi, čija determinanta treba da zadovolji uvjet

$$|H_{tk} - E S_{tk}| = 0,$$

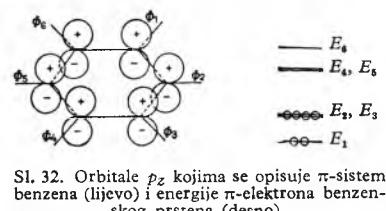
odakle slijede diskretne vrijednosti za energije elektrona. Matrični elementi (integrali) H_{tk} i S_{tk} obično se određuju upoređenjem računa i eksperimentalno poznatih energija veza, ali to nije nužno, pa se u nekim tačnijim računima (Roothaanove molekularne orbitale konsistentnog polja) ovi integrali izračunavaju numerički. Najčešće se međutim u složenim sistemima zanemaruju sve interakcije osim interakcije susjednih atoma, a i tada se uzima da su svi pripadni matrični elementi jednaki (Hückelova aproksimacija). Interesantno je da za neke sisteme, kao što su aromatske molekule, koje su karakterizirane prisustvom delokaliziranih elektrona, ova jednostavna Hückelova metoda daje vrlo dobre rezultate. Za konjugirane sisteme je karakteristična višeznačnost pri pisanju strukturalnih formula. Najjednostavniji slučaj je benzen, sa dvije Kekuléove formule (sl. 31). Ova višeznačnost je posljedica različitog načina sparivanja π -elektrona pri formiranju veze. Treba uočiti da na ovu višeznačnost prisiljava dosljedno primjenjivanje hipoteze o formiranju kemijske veze učestvovanjem dvaju elektrona susjednih atoma. Ako se međutim promatraju samo π -električni i pokušavaju naći molekularne orbitale linearnom kombinacijom atomskih valnih funkcija, dolazi se do jednostavnog sistema jednadžbi čija su rješenja



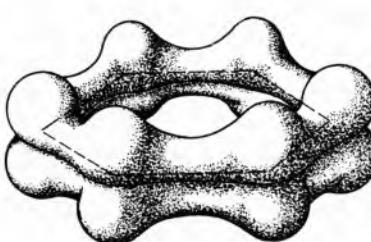
Sl. 31. Klasične Kekuléove formule benzena

$$\begin{aligned} \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\Phi_1 - \Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4 + \Phi_5 - \Phi_6), & E_6 &= \frac{1 + \sqrt{2}}{2}; \\ \Psi_5 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Phi_1 - 2\Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 - 2\Phi_5 + \Phi_6), & E_5 &= 1; \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2} (\Phi_1 - \Phi_3 + \Phi_4 - \Phi_6), & E_4 &= 1; \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} (\Phi_1 - \Phi_3 + \Phi_4 - \Phi_6), & E_3 &= -1; \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Phi_1 + 2\Phi_2 + \Phi_3 - \Phi_4 - 2\Phi_5 - \Phi_6), & E_2 &= -1; \\ \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6), & E_1 &= \frac{-1 - \sqrt{2}}{2}. \end{aligned}$$

Raspoloživih 6 elektrona smjeste se u tri najniža (njopovoljnija) energetska nivoa (sl. 32). Time se dobiva potpuna delokalizacija elektrona (sl. 33). Elektroni se time po svojim svojstvima približavaju elektronima u metalu. Povećanjem broja prstenova prelazi se konačno u grafit, koji se sastoji od slojeva mreža atoma ugljika poredanih u obliku pravilnih šesterokuta (sl. 34). Svaki atom doprinosi po jedan π -elektron, koji svi čine sistem potpuno delokaliziranih elektrona. U tom smislu grafit je vrlo sličan metalima, a to pokazuje i dobrom električnom vodljivošću.



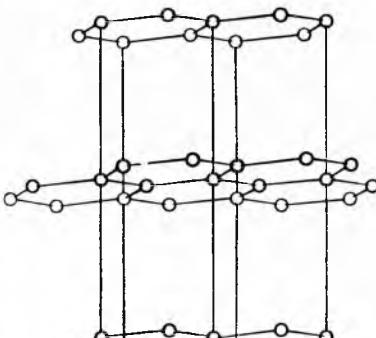
Sl. 32. Orbitalne p_z kojima se opisuju π -sistemi benzena (lijevo) i energije π -elektrona benzenskog prstena (desno).



Sl. 33. Oblak π -elektrona benzenskog prstena

Za dvoatomne molekule se mogu dobiti vrlo instruktivne informacije iz korelacija orbitala i energija molekule i atoma iz kojih je molekula nastala približavanjem. U vrlo velikim udaljenostima molekularne orbitale su u stvari neizmijenjene atomske orbitalne. Ali kako se atomi približavaju, nastaje na udaljenosti

1...2 Å snažna interakcija, jer obje jezgre istovremeno privlače elektrone, i nastaje stabilna molekula. Pri dalnjem približavanju jezgri dolazi se u graničnom hipotetskom slučaju $R = 0$ ponovo do atoma čiji je redni broj $Z = Z_1 + Z_2$, a koji je nastao stapanjem obiju jezgri. Tako $H + H$ daje molekulu H_2 , a zatim dalnjim (fiktivnim) približavanjem atom He. Dva atoma dušika daju molekulu N_2 , a zatim atom fosfora P, a dva atoma kisika daju preko molekule O_2 atom sumpora. Promatranjem transformacija atomskih orbitala polaznih atoma i poznavanjem orbitala »sjedinjenog« atoma dobiva se uvid u energiju molekularnih orbitala (sl. 35).



Sl. 34. Struktura grafita. Slojevi pravilnih šesterokuta ugljikovih atoma

Tačni redoslijed nivoa dobiven je na osnovu spektra molekula. Nastajanje molekularnih orbitala iz atomske orbitala ilustrirano je na sl. 36. Svaki par orbitala daje dvije molekulne orbitale, jednu niže energije, koja dakle učvršćuje sistem, »veznu« funkciju, i drugu više energije koja destabilizira sistem, »antiveznu« funkciju (obično označenu zvjezdicom). Kad nema energetske promjene, dakle

Sl. 35. Shematski prikaz energija atoma i dvoatomne molekule nastale približavanjem atoma

kad je efekt neutralan, elektroni ni ne učvršćuju ni ne labave energetski sistem.

Poznavanjem ovih funkcija i njihovih energija može se izgraditi sistem dvoatomnih molekula X_2 , analogno izgradnji sistema elemenata. Sukcesivnim dodavanjem elektrona dobivaju se molekule H_2 , He_2 (nestabilne), Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , štaviše i primarni ioni molekula, npr. H_2^+ , N_2^+ , O_2^+ . Iz redoslijeda popunjavanja nivoa izlazi npr. da je N_2 dijamagnetičan (bez resultantnog magnetskog dipola), dok je O_2 paramagnetičan. I druga svojstva

ovih molekula, kao npr. jakost veze, relativna stabilnost iona molekula, mogu se razumjeti na osnovu poznavanja elektronskog rasporeda u molekuli.

Složene molekule. Većina složenih molekula je uslijed interakcija velikog broja prisutnih elektrona toliko kompleksna da ih je moguće tretirati samo aproksimativnim metodama. Integrali koji dolaze pri rješavanju Schrödingerove diferencijalne jednadžbe za složene molekule ne mogu se numerički izračunati, pa se najčešće samo ocjenjuju uspoređivanjem teorijskih predskazivanja sa eksperimentalnim rezultatima. Ove semiempirijske metode dale su odlične rezultate za mnoge molekule srednje veličine. Tako su svojstva aromatskih sistema objašnjena prisustvom delokaliziranih π -elektrona. Slaganje između teorijski izračunatih i eksperimentalno ustanovljenih dužina veza CC za molekule građene od kondenziranih benzenskih jezgri vrlo je dobra. Teorija kristalnog polja je primijenjena s velikim uspjehom u strukturnoj kemiiji kompleksa. Upoznate su ne samo pravilnosti geometrije kompleksa već i njihova magnetska svojstva i apsorpcioni spektri. Za mnoge probleme nije moguće provesti u teorijskim računima ni grube aproksimacije, pa se napušta stroga Schrödingerova jednadžba i polazi se od empirijskih jednadžbi. Tako se interpretacija vibracionih spektara i izračunavanje potencijalnih konstanti molekule svodi na rješavanje problema normalnih koordinata, koji počiva na pretpostavci o harmonijskom potencijalu. Slično se za spekture nuklearne magnetske rezonancije interpretacija spin-spin interakcije jezgre i izračunavanje konstanata vezanja osniva na pretpostavci o jednostavnom potencijalu među dipolima, dok je stvarni mehanizam vezanja složeniji i prenosi se preko elektrona molekule. Katkad su modeli računa vrlo grubi, npr. model slobodnog elektrona koji se primjenjuje za složene konjugirane molekule. Razumljivo je da dobivene kvalitativne rezultate treba interpretirati s izvjesnim oprezom. Tipične molekule tretirane semiempirijskim metodama su npr.: benzen, naftalen, antracen, zatim sendvič-molekule kao što su $Fe(C_6H_5)_2$ i $Mo(C_6H_5)_2$, u kojima se metal nalazi uklopljen između aromatskih prstena. Mnoga interesantna pitanja kemijske su tako razjašnjena, kao npr. zašto atom ugljika ne tvori spojeve CX_4 planarne strukture koju pokazuju neki spojevi bakra i nikla; zašto elementi Al, Si, P, S, Cl — razliku od srodnih elemenata prethodne perioda: B, C, N, O, F — mogu tvoriti spojeve sa različitim valentnim stanjem (npr. Cl_2O , ClO , ClO_2 , Cl_2O_3); zašto se maksimum apsorpcije u ultravioletnom području za mnoge konjugirane sisteme pomiče k crvenom kad se broj konjugiranih atoma u molekuli povećava.

Poseban interes vlada za istraživanje složenih velikih molekula koje se pojavljuju kao osnovna supstancija bioloških sistema ili na izvještaj specifičan način podsticu ili blokiraju razne funkcije ovakvih sistema. Osnovne komponente složenih bioloških sistema su aminokiseline, koje se vezuju u bezbroj mogućih kombinacija tvoreći tako skelet bjelančevina. Razvoj eksperimentalne tehnike omogućuje strukturu analizu i ovih velikih sistema, koji često sadržavaju više od 10 000 atoma.

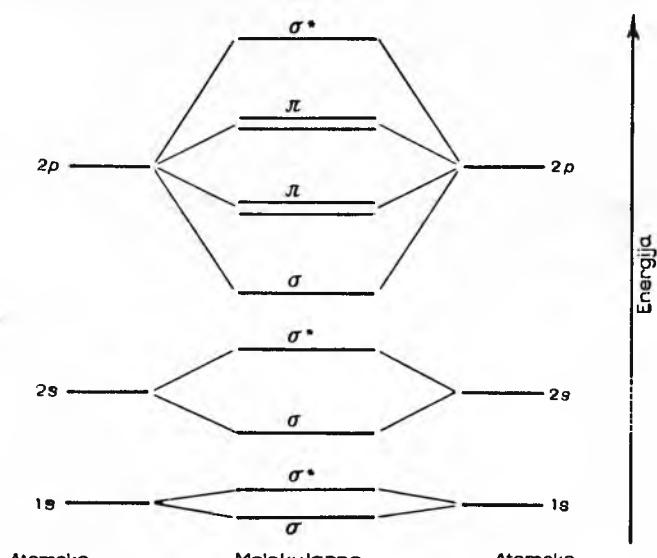
Struktura metala

Metali predstavljaju beskonačno velike molekule, građene od istovrsnih atoma koji su pravilno raspoređeni u prostoru. Zbog njihovih naročitih svojstava, a osobito zbog njihove dobre električne i termičke vodljivosti, došlo se do pretpostavke da ovakvi sistemi imaju elektrone koji nisu lokalizirani na malo područje susjednih atoma, već se naprotiv mogu dosta slobodno gibati po cijelom metalu. Ovi se elektroni mogu u neku ruku usporediti s plinom, ali se taj elektronski plin ipak po ponašanju dosta razlikuje od idealnog plina zbog jake kulonske interakcije među elektronima. Zanemari li se za početak periodska kristalna struktura i uzme li se da je prosječno električno polje koje djeluje na pojedine elektrone unutar metala konstantno, dolazi se do jednostavnog Sommerfeldova modela metala čija Schrödingerova

$$\text{jednadžba glasi: } \Delta \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi = 0,$$

i uz uobičajene granične uslove ima rješenje

$$\Psi = \sin \frac{\pi l_1}{L} x \cdot \sin \frac{\pi l_2}{L} y \cdot \sin \frac{\pi l_3}{L} z,$$



Sl. 36. Korelacija energija atoma i dvoatomne molekule

gdje su l_1, l_2, l_3 cijeli brojevi a L je dužina odabrane kocke metala. Odgovarajući energetski nivoi iznose:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2).$$

Popunjavaju li se ovi nivoi elektronima, pridržavajući se Paulijeve principa zabrane, dobivaju se elektroni različitih (kinetičkih) energija, od nule pa do maksimalne energije E od nekoliko elektronvolta. Srednja kinetička energija elektrona naziva se i srednja Fermijeva energija. Ovaj jednostavni model daje za maksimalnu kinetičku energiju elektrona:

$$E_{\max} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\pi \hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{\Omega}\right)^{\frac{1}{3}};$$

ona zavisi samo o broju elektrona u jediničnom volumenu N/Ω . Tako se dobivaju za Cu, Ag i Au vrijednosti 1,10, 5,52 i 5,56 eV.

Model slobodnog elektrona daje samo opći uvid u teoriju metala. Do bolje aproksimacije dolazi se polazeći od periodičnog potencijala kristala. Bloch je 1928 pokazao da je u tom slučaju valna funkcija pojedinih elektrona oblika

$$\Psi(x, y, z) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(x, y, z),$$

gdje je $u(x, y, z)$ periodska funkcija s periodom kristalne rešetke i zavisna o k , koji ima značenje valnog broja $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Detaljna matematička analiza pokazuje da jednadžba ima rješenje za diskrette intervale energije, a ne za diskrette nivoje energije kao u atoma i molekula. Mogu se promatrati ovi slučajevi: 1. potencijal V je malen u poređenju s kinetičkom energijom elektrona; 2. atomi su toliko razmaknuti da je interakcija slaba.

U prvom slučaju se može govoriti o približno slobodnim elektronima. Za jednodimenzionalni kristal nakon razvoja funkcije $u(x)$ u Fourierov red dobiva se u prvoj aproksimaciji:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

$$A_n = \frac{2m V_n}{\hbar^2} \frac{A_0}{k^2 - (k - 2\pi n/a)^2},$$

gdje je

$$V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{2\pi i n x/a} dx,$$

$$u(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n e^{-2\pi i n x/a}.$$

U drugoj aproksimaciji se dobiva (Sommerfeld i Bethe):

$$E = E_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{E_0 - E_n},$$

gdje je

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k^2 n}{2m}.$$

Ovaj izraz vrijedi uz gornje ograničenje da je V malen. Međutim, ako je $k \approx \frac{\pi n}{a}$, dolazi do diskontinuiteta sa skokom energije

$$\Delta E = 2|V_n|.$$

Energije u intervalu $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \pm |V_n|$ ne dovode do realnih rješenja. Valne funkcije primaju oblik $A \cos(kx + \alpha)$ i predstavljaju stojne valove. Vrijednosti k za koje je energija zabranjena udovoljavaju uvjetu za Braggovu refleksiju na rešetki. Za gibanje u tri dimenzije uvjet

$$(k_x n_1 + k_y n_2 + k_z n_3) = \frac{\pi}{a} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

ekvivalentan je izrazu

$$2a \cos \theta = n \lambda,$$

gdje (n_1, n_2, n_3) definira normalu na paralelne kristalne ravnine međusobno udaljene za a/n . Gornji uvjet može se vektorski pisati $(\vec{n} \cdot \vec{k}) = \pi n^2/a$, gdje \vec{k} ima komponente k_x, k_y i k_z , koje određuju stanje elektrona. Ovaj prostor k je prema gornjem uvjetu podijeljen u zone ravninama na kojima dolazi do energetskog diskontinuiteta. Brillouin je 1931 izučavao detaljno ove zone koje se često zovu i *Brillouinove zone*.

U slučaju većih udaljenosti među atomima mogu se u prvoj aproksimaciji promatrati efekti okoline. Za oblik valne funkcije pretpostavlja se s obzirom na periodičnost kristala:

$$\Psi = \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} \Phi(\vec{r} - \vec{r}_l);$$

\vec{r}_l označuje položaj atoma l . Izračunavanje energije elektrona dovodi do jednadžbe

$$H\Psi_k = E_0 \Psi_k + \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} (H - H_l) \Phi(\vec{r} - \vec{r}_l),$$

u kojoj je $(H - H_l)$ razlika između resultantnog polja uslijed prisustva susjeda, $V(r)$, i potencijala atoma l , $U(\vec{r} - \vec{r}_l)$.

Račun smetnje daje za energiju izraz

$$E = E_0 + \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_l} \int \Phi^*(\vec{r} - \vec{r}_l) [V(r) - U(r)] \Phi(r) d\tau,$$

u kojem je \vec{r}_l vektor koji povezuje atom u ishodištu sa atomom l . Označujući sa

$$-\alpha = \int \Phi^*(r) [V(r) - U(r)] \Phi(r) d\tau > 0$$

$$-\gamma = \int \Phi^*(r - \rho) [V(r) - U(r)] \Phi(r) d\tau > 0$$

i zanemarujući efekte dalnjih atoma dobiva se

$$E = E_0 - \alpha - \gamma \sum_l e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_l}.$$

Rezultati u slučaju kubnih struktura prikazani su u tabl. 17.

Tablica 17
JEDNOSTAVNA KUBNA STRUKTURA (6 SUSJEDNIH ATOMA)

$$E = E_0 - \alpha - 6\gamma (\cos^2 k_x a + \cos^2 k_y a + \cos^2 k_z a)$$

$$E \rightarrow E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/a^2, \text{ za } k \rightarrow 0$$

VOLUMNO CENTRIRANA KUBNA STRUKTURA (8 SUSJEDNIH ATOMA)

$$E = E_0 - \alpha - 8\gamma \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2}$$

$$E \rightarrow E_0 - \alpha - 8\gamma + \gamma (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/a^2, \text{ za } k \rightarrow 0$$

PLOŠNO CENTRIRANA KUBNA STRUKTURA (12 SUSJEDNIH ATOMA)

$$E = E_0 - \alpha - 4\gamma \left(\cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \right)$$

$$E \rightarrow E_0 - \alpha - 12\gamma + \gamma (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/a^2, \text{ za } k \rightarrow 0.$$

Energije elektrona imaju konstantni član $E_0 - \alpha$ i term koji zavisi o valnom broju k . Tako svakom stanju elektrona u slobodnom atomu odgovara pojas energija u kristalu. Širina ovog pojasa zavisi o integralu γ , i veća je ukoliko je prekrivanje atomske orbitala Φ veće. Za male vrijednosti k , u slučaju kubnih rešetaka, energija ne zavisi o smjeru gibanja, slično kao u modelu slobodnog elektrona. Budući da je energija periodska funkcija valnog broja k , to samo vrijednosti k unutar nekog poliedra u prostoru k definiraju nezavisne valne funkcije. Za jednostavnu kubnu strukturu polieder je kocka, za volumno centriranu kubnu strukturu to je dodekaedar, a za plošno centriranu kubnu struk-

turu je složeniji poliedar sastavljen od 14 ploha. Na sl. 37 prikazani su zonski poliedri za neke od navedenih i neke druge kristalne strukture.

U ovim jednostavnijim razmatranjima nije uzeto u račun međusobno odbijanje elektrona, koje je nesumnjivo važno, zbog njihovog velikog broja i relativno malog razmaka. Interakcije elektrona dovode do korelacija u njihovu gibanju, slično korelacija elektrona u atomu i molekuli. Radovi Bohma,

Pinesa i drugih (1951) pokazuju da se skup delokaliziranih elektrona može promatrati kao problem gdje se Coulombova interakcija elektrona prevodi u oscilacije plazme. S druge strane, kristalna rešetka atoma, koja drži na okupu elektronsku plazmu, također oscilira. Kvanti vibracione energije kristalne rešetke zovu se *fononi*. Aproximaciju o harmonijskom potencijalu rešetke i individualnih elektrona treba nadopuniti tačnijim pretpostavkama, tj. treba uzeti u obzir neke članove kompletne hamiltonijana sistema koje jednostavna teorija zanemaruje. Takvi članovi, npr., opisuju anharmoničnost potencijala rešetke koja generira fonone, Coulombove sile medju elektronima, složene sile koje djeluju na elektrone kad se gibaju u rešetki deformiranoj uslijed širenja elastičnih valova. Govori se o interakcijama fonon-fonon, elektron-elektron i elektron-fonon. Stvarni kristal treba korekcije zbog nesavršenosti rešetke, prisutnih praznina, dislokacija, stranih atoma, efekta graničnih ploha i sl.

Jednostavna teorija električne vodljivosti metala ne može gibanjem individualnih elektrona objasniti vrlo veliku vodljivost bakra i srebra, jer elektroni moraju probijati potencijalne barijere. Prenos topline također nije lako objasniti modelom individualnih atoma smještenih u čvorove kristalne rešetke, pobudjenih na oscilacije, iako je ovaj mehanizam u principu ispravan. Računi osnovani na takvom modelu ne mogu objasniti visoku toplinsku vodljivost kristala dijamanta, koja je istog reda veličine kao i vodljivost metala. Difuzija atoma, tj. zamjena položaja susjednih atoma, koja je predskazana kao vrlo spor proces, na protiv je znatno brza za mnoge kristale već na normalnim temperaturama. Da se razumiju svi ovi efekti, treba opisivanje individualnim česticama zamijeniti kolektivnim modelom. Tako je u teoriji specifičnih toplina Einsteinov model zamijenjen Debyeovim modelom, gdje je terminalna energija čvrstog tijela raspoređena na normalne vibracije kristala kao cijeline. Svaka normalna vibracija je predstavljena shematski stojnjim valom. U toj slici je kristalna rešetka zamijenjena volumenom u kojem se šire valovi fonona, koje u matematičkom smislu možemo smatrati »plinom«. »Sudari između «čestica» u takvom modelu dovode do otpora i reduciraju prenos topline na tačne veličine koje odgovaraju očekivanjima za mehanizam difuzije. U diskusiji električne vodljivosti promatra se kolektivni model elektrona, koji se može konstruirati pomoću valne mehanike. Elektron se ne promatra više kao izolirana čestica koja probija potencijalne barijere, već se od svih prisutnih elektrona konstruira val koji se može koncentrirati u valni paket i voditi kroz kristal gotovo bez otpora. Nesavršenosti kristalne rešetke i interakcija elektrona s termičkim oscilacijama rešetke koje narušavaju njenu pravilnost dovode do ispravnih vrijednosti električnog otpora metala.

LIT.: E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik und Atomspektren, Berlin 1931. — L. Pauling i B. B. Wilson, Introduction to quantum mechanics, New York 1935. — E. U. Condon i G. H. Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge 1935. — H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Wien 1937. — H. Eyring, J. Walter i G. E. Kimball, Quantum chemistry, New York 1944. — G. Herzberg, Atomic spectra and atomic structure, New York 1944. — G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure, New York 1945—50. — Д. И. Блохицев, Основы квантовой механики, Москва 1949. — P. Gombas, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Basel 1950. — B. Pullman i A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris 1952. — H. Hartmann, Theorie der chemischen Bindung, Berlin 1954. — J. K.思金 i M. E. Djatkina, Struktura molekula i kemijska veza (prijevod s ruskoga), Beograd 1956. — L. I. Schiff, Quantum mechanics, New York 1956. — P. A. M. Dirac, Quantum mechanics, Oxford 1957. — D. E. Hartree, The calculation of atomic structures, London 1957. — W. Kauzmann, Quantum chemistry, New York 1957. — L. Pauling, The nature of the chemical bond, New York 1960. — C. A. Coulson, Valence, Oxford 1961. — J. S. Griffith, The theory of transition-metal ions, Cambridge 1961. — C. J. Ballhausen, Introduction to ligand field theory, New York 1962. — I. Šupek, Teorijska fizika i struktura materije, Zagreb 1962—63. — V. Rojanski, Uvod u kvantnu mehaniku, Beograd 1963. — M. Ran.



Sl. 37. Zonski poliedri za neke kristalne strukture. a) kubna prostorno centrirana struktura, b) kubna plošno centrirana struktura, c) heksagonalna struktura

ATOMSKA JEZGRA. Atomi se sastoje od negativno nabijenih elektrona, pozitivno nabijenih protona i električki neutralnih neutrona. Protoni i neutroni (zajedničkim imenom zvani nukleoni) smješteni su svi u centralnom području atoma, zvanom atomska jezgra, koje je vrlo maleno u poređenju s atomskim volumenom. Budući da je masa nukleona ~ 1840 puta veća od mase elektrona, u atomskoj je jezgri koncentrirana gotovo sva masa atoma.

Moderna teorija atomske jezgre počinje otkrićem neutrona (Chadwick 1932), nenabijene čestice čija je masa približno jednak masa vodikova atoma. Heisenberg i Ivanenko su prvi uočili da je neutron sastavni dio atomske jezgre i da su zapravo sve jezgre izgrađene samo od protonâ i neutronâ. Da bi atomska jezgra bila stabilna, potrebno je da između protonâ i neutronâ postoje privlačne sile. Te sile ne mogu biti ni elektromagnetske ni gravitacione. 1933. Wigner je pokazao da nuklearne sile moraju imati vrlo kratak doseg (10^{-12} cm) i da moraju unutar toga dosegta biti vrlo jake. Nuklearne sile ne mogu biti privlačne između svih parova nukleona, pa su zato Heisenberg, Majorana i Bartlett uveli pojam sila izmjene (1932 i 1933).

1935. otvorio je H. Yukawa svojim radovima novo poglavljive u fizici elementarnih čestica. On je prepostavio da su nosioci nuklearnih sile do tada nepoznate čestice kojima je masa oko trista puta veća od mase elektrona. Nove čestice su dobile ime *mezoni*. Dvije godine kasnije u kozmičkom zračenju pronađena je čestica čija je masa bila oko dvjesti puta veća od mase elektrona. Iako je na prvi pogled izgledalo da je Yukawina teorija potvrđena, nova je čestica unijela samo zbrku, jer je njen interakcija sa nukleonom bila daleko preslabâ da objasni nuklearne sile. Objašnjenje je došlo tek 1947, kada je Powell pronašao da je mezon iz kozmičkih zraka, μ -mezon, produkt raspada π -mezona, čija je masa oko trista puta veća od mase elektrona i koji zaista ima jako djelovanje sa nukleonom. Prema tome je π -mezon odgovoran za nuklearne sile.

Mnogo truda je uloženo da se razvije egzaktna mezonska teorija nuklearnih sile, ali da sada bude velikog uspjeha.

Problemu nuklearnih sile pokušalo se pristupiti i na fenomenološki način. Eksperimentalne podatke o interakciji nukleona od najnižih energija pa do oko 300 MeV uspješili su najbolje objasniti Gammel i Thaler (1957) i Signell i Marshak (1957).

Želja da se objasne struktura i osobine atomske jezgre usprkos nepoznavanju nuklearnih sili i usprkos teškoćama oko rješavanja sistema mnoštva čestica dovela je do formulacije mnogih nuklearnih modela. Prve pokušaje u tom smjeru napravili su Bartlett (1932), Elsasser i Guggenheim (1933). Njihov model je zapravo naivni model nezavisne čestice. Potpuno drugim smjerom udario je N. Bohr 1936 kada je u težnji da objasni neutrionske reakcije (Fermi 1935) predložio model *jake interakcije* (statistički model složene jezgre za opisivanje nuklearne reakcije, odnosno model kapljice za opisivanje strukture atomske jezgre). Uspjeh Bohrova modela bio je tako velik da je trebalo preko deset godina da se ponovo započne ispitivanje ostalih modela. Tek 1948 Maria Goepert Mayer i Haxel, Jensen i Suess uvode *model ljsuske*. Proučavanjem nuklearnih reakcija se također pokazalo da model jakih interakcija nije uvjet prikladan. Weisskopf, Feshbach i Porter (1954) predložili su *optički model*, a uskoro zatim je Weisskopf formulirao shemu nuklearnih reakcija koja predstavlja sintezu modela nezavisne čestice i modela jakih interakcija. Model ljsuske i optički model postigli su u posljednje vrijeme vrlo mnogo uspjeha u objašnjenju mnoštva eksperimentalnih podataka.

Da bi objasnio kvadrupolne momente, Rainwater je 1951 za srednji potencijal u modelu ljsuske umjesto sferskog oblika uzeo sferosidalni. Nastavljajući Rainwaterov rad A. Bohr i Mottelson (1951) razvili su *ujedinjeni model*, koji pored gibanja nezavisne čestice razmatra i kolektivna gibanja jezgre i na taj način uspijeva da objasni čitav niz eksperimentalnih podataka, kada što su nuklearni spektri i vjerojatnosti alfa, beta- i gama-radioaktivnih raspada.

Brueckner, Eden, Francis, Bethe, Goldstone i njihovi saradnici (1955) napravili su značajan napredak u razvijanju teorije jezgre kao sistema mnoštva čestica, koja ima za cilj da osobiće i strukturu atomske jezri i postojiće nuklearne modele izvede iz međusobnog djelovanja nukleona.

OPĆE OSOBINE ATOMSKE JEZGRE

Atomska jezgra je sistem elementarnih čestica među kojima postoje jake privlačne sile. Pretpostavlja se da se atomska jezgra može opisati nerelativističkom kvantnom mehanikom. Jezgra se može nalaziti u nizu *stacionarnih kvantnih stanja*, koja imaju različitu energiju i karakterizirana su spinom, paritetom i elektromagnetskim momentima. Stanje najniže energije se zove *osnovno stanje*. Jezgra dovedena na neki način u neko više stacionarno stanje (*pobudeno stanje*) vratit će se sama u osnovno stanje emisijom jednog ili više fotona (kvanta elektromagnetskog zračenja).

Veličina atomske jezgre je oko deset hiljada puta manja od veličine atoma i iznosi oko 10^{-12} cm. Masa atoma je praktički čitava koncentrirana u atomskoj jezgri. Naboj jezgre se označava sa Z i on je jednak rednom broju elementa u Mendeljejevovom periodnom sistemu. Cijeli broj najbliži atomskoj težini elementa zove se *masesni broj* i označava se sa A .

Sastavni dijelovi atomske jezgre. Danas je poznat čitav niz elementarnih čestica (proton, neutron, elektron, neutrino, mezon i hiperoni, v. *Elementarne čestice*). Kako bi se moglo zaključiti od kojih je elementarnih čestica jezgra sastavljena, pretpostavlja se da konstituenti jezgre zadržavaju u jezgri svoje osobine: spin, intrinsekni paritet, statistiku, masu mirovanja, magnetski moment i naboj. U tablici 1 sumirana su svojstva nekih elementarnih čestica.

Razmatraju li se naboj i masa atomske jezgre, dolazi se do zaključka da se jezgra može sastojati ili od A protonâ i $A-Z$ elektrona ili od A neutronâ i Z pozitrona ili od Z protonâ i $A-Z$