

7. SISSEJUHATUS KVANTFÜÜSIKASSE

7.1. Materia laineliste ja kvantomaduste dualism (ehk ühtsus)

Uurides kuumutatud tahkiste kiirgusspektrit leidis Max Planck (1900), et see vastab energia juhuslikule jaotusele ainult siis, kui kiirgumine pole mitte pidev protsess, vaid toimub portsjonite ehk kvantide kaupa. Nende energiaportsjonite suurus on võnkesageduse ν kordne:

$$E = h \nu .$$

Proportsionalsusetegurile h ($=6.63 \times 10^{-34}$ J s) omistati Plancki auks nimi **Planck'i konstant**. See on teadaolevalt üks maailma universaalkonstantidest.

Muide, hoolitsevad õpetajad hoiatasid noort Plancki, et füüsikat pole tal enam mõtet oma põhialaks valida, sest füüsika olevat praktiliselt valmis. Midagi huvitavat selles valdkonnas vaevalt õnnestub avastada. Eksimine on inimlik. Siinjuures meenub minu praeguse kolleegi ja kunagise kõrge ülemuse vastus minu palve peale arvuti ostuks raha saada. "Milleks teile arvuti? Ega arvuti füüsikat ei tee. Arvuti teeb vaid ühest arvust teise arvu." See jutuajamine toimus umbes 20 aastat tagasi.

See tulemus oli teravas vastuolus klassikaliste ettekujutustega, mis nagu me teame lubab igasuguseid energiasid.

Teisest küljest on ka aine koosnemine aatomitest esimesel pilgul vastuolus meie igapäevakogemusega. Makroskoopilisel skaalal näib aine ju pidev.

Vastuolu on seega näiv - me lihtsalt varem ei teadnud, et ka energia võib olla kvantiseeritud.

Plancki avastuse üldistus on selline: **Kõikide perioodiliste protsessidega (võnkumised, lained) seotud energiad on kvantiseeritud**. Energiaportsjonid on väikesed, sest mõjukvant on väike ja seepärast on neid makromaailmas, kus domineerivad suured massid ja suured energiad, raske märgata.

Näide: Tasakaaluasendist välja viidud pendli võnkumised

Olgu meil 0.02 kg massiga keha 0.2 m niidi otsas. Maksimaalseks kõrvalekaldeks tasakaaluasendist lubame 0.1 rad (Mitu kraadi see on?).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{l}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{9.8}{0.2}} = 1.114 \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta E = h\nu = 6.63 \times 10^{-34} \times 1.114 = 7.39 \times 10^{-34} \text{ J}$$

$$E = mgh = mg[l(1 - \cos \theta)] = 0.02 \times 9.8 \times (0.2(1 - \cos 0.1)) = 1.96 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = 3.77 \times 10^{-30}$$

Näeme, et pendli puhul on klassikaline lähendus (st pidev energia) väga hea/täpne! Olukord muutub, kui **võnkesagedus on kõrge** nagu valguslainetel, ehk võnkuva keha **mass on väga väike**, nagu elektronil, aatomitel ja molekulidel, muidugi ka siis, kui mõlemad faktorid koosmõjuvad.

Plancki konstanti võib mõnes mõttes võrrelda Avogadro arvuga. Esimene annab tunnistust elementaarsete energiaportionite väiksusest, teine aga aatomite/molekulide väiksusest võrreldes makroskoopilise aine kogustega/massiga.

Veidi hiljem leidis Albert Einstein oma erirelatiivsusteooriat arendades üldise seose energia E , impulsi p ja osakeste seisumassi m_0 vahel:

$$\frac{E^2}{c^2} = p^2 + m_0^2 c^2$$

$$E/c = \pm \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$$

Footonil kui sügavalt relativistlikul osakesel, mis vaakuumis levib kiirusega c , massi ei ole, küll aga on vastav impulss. Näeme, et kui seisumass $=0$, siis

$$E = cp.$$

Teades, et $E = h\nu$, saame tuletada

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Elektromagnetiline kiirgus on **laine**, mis on teadagi **ruumis laialivalgunud** objekt. Seda tõestavad mitmesugused juba **Huygensi** ajast tuntud optilised interferentsi ja difraktsiooninähtused. Impulssi aga oli seni seostatud vaid **osakestega** e ruumis **lokaliseeritud punktmassidega**. Nagu viimane võrrand näitab on footonil tegelikult nii **laine** (parem pool) kui ka **osakese** (vasak pool) omadused.

Otsese tõestuse järeldusele, et valgust võib käsitleda osakeste voona andis **Compton** (1922), kes leidis, et röntgenkiired, st suure energiaga footonid, mille lainepikkus on 0.1 nm järgus, hajuvad elektronidelt täpselt samuti nagu põrkuksid omavahel elastsed piljardikuulid alludes impulsi ja energia jäävuse seadustele. Veelgi varem oli demonstreeritud, et valgus võib teha mehaanilist tööd (avaldada nn **valguse rõhku**).

Nüüd oli juba loogiline küsida (kasvõi ainult sümmetria ilu pärast): Kui seisumassi mitte omavatel footonitel (lainetel) on impulss, kas ei võiks siis seisumassiga osakestel, mis liiguvad valguse kiirusest väiksema kiirusega, omakorda olla lainelisi omadusi? See ongi kuulus de Broglie (1923) osake-laine dualismi hüpotees (e **lainetav elektron**), mis seadis impulsiga $p=mv$ liikuvale elektronile vastavusse konkreetse lainepikkusega laine

$$p_m = \frac{h}{\lambda_m}$$

$$\lambda_m = \frac{h}{mv}$$

Milline on kiirusega $10^{-2} c$ liikuva elektroni lainepikkus? Vastus: **0.28 nm**. Elektroni massiks on siin võetud seisumass $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg, sest nii "väikestel" kiirustel pole liikuva elektroni massi muutumist vaja arvestada, suurematel kiirustel aga juba küll.

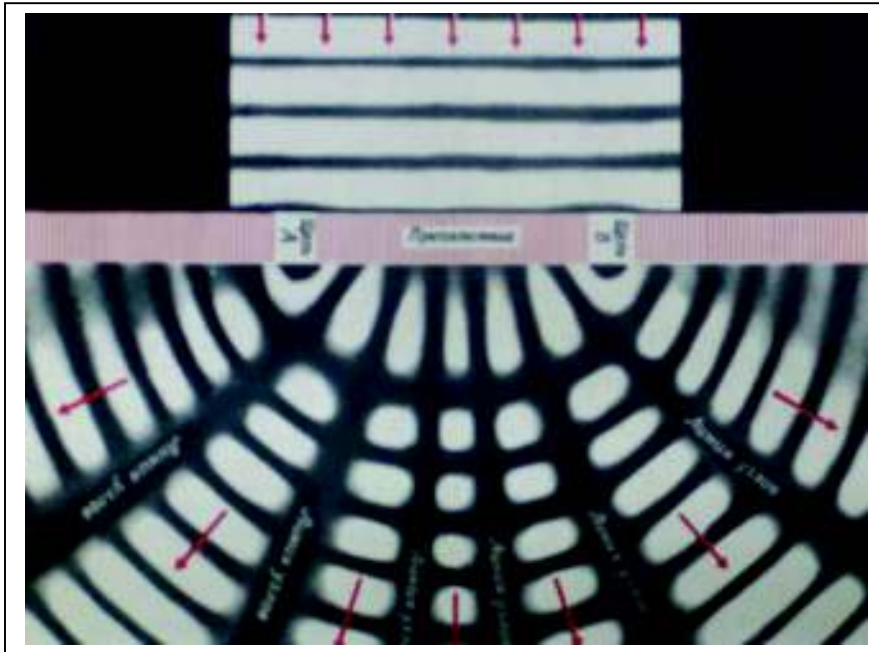
Kui suur potentsiaalide vahe kiirendab elektroni kiiruseni $10^{-2} c$?

$$\frac{mv^2}{2} = eU = 1.6 \cdot 10^{-19} U$$

Vastus: $U=26 \text{ V}$.

Kõige elementaarsemal kujul saab elektroni laineomadusi kirjeldada **kahe pilu interferentsi** näitel nagu toodud joonisel näidatud.

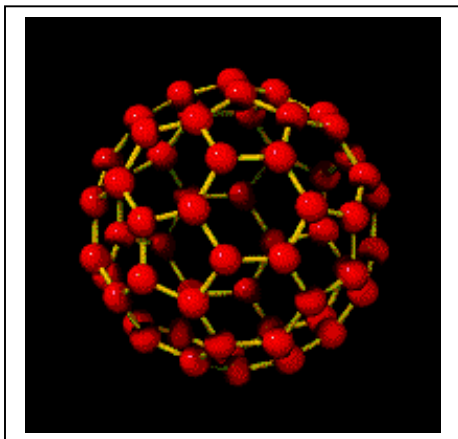
Oletame, et elektronide allikas (näiteks hõõglambi niit) on nii nõrk, et korraga langeb ekraanile vaid **üks** elektron. Seda saab kontrollida tehes katset ühe piluga, mille puhul interferentspilt puudub.



Elektron on teatavasti jagamatu alusosake. Kuidas on siis võimalik, et ühe elektroni ja kahe pilu puhul tekib interferentspilt, mis justkui eeldab elektroni pooldumist? Keegi ei tea seda. Keegi pole ka kunagi näinud, et elektron läbiks üheaegselt kahte ava. Alati saadakse, et ta läbis kas ühte või teist, kuid mitte kunagi

korraga. Veelgi enam, kui õnnestubki teada saada kummast pilust antud elektron läbi tormas, siis interferentspilt kaob. Interferentspilt ise koosneb diskreetsetest täpikestest, mille tihedus (interferentspildi nähtavus) jälgimisaja jooksul kasvab.

Elektroni hajumise diffraktsioonpildi sobiva võrekonstandiga metallkilelt, mis täielikult kinnitas de Broglie hüpoteesi, avastasid **C. Davisson** ja **L. Germer** ning sõltumatult **G. Thomson** (elektroni avastaja **Joseph Thomsoni** poeg) 1927. a.. Tänapäeval kasutatakse elektronide diffraktsiooni aine, eriti pindade, struktuuri uurimisel laialdaselt. Elektronide hajumise efektiivsus on tunduvalt suurem kui röntgenkiirtel ja nad ei tungi aine sisse (elektronkatete tõukumise pärast!).



DeBroglie valem $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ on ka

osakestemikroskoobi (näiteks elektronmikroskoobi) alusvalem. Osakestemikroskoobi eelis on selles, et nad annavad palju parema lahutuse kui optilised mikroskoobid.

Tänapäevaks on kindlaks tehtud, et mitte ainult alusosakesed elektronid, vaid ka aatomid ja isegi molekulid (teiste sõnadega kogu keeruline aine) omavad lainelisi omadusi (Estermann & Stern 1930). Suurimad molekulid, mille laineomadused on seni katseliselt tõestatud, on **fullereeni** e **C₆₀** molekulid.

Aga näiteks tennisepalli või elevandi laineid ei õnnestu vist kunagi näha. Vaatame miks.

20 g tennisepalli, mis lendab kiirusega 30 m/s (108 km/h) de Broglie lainepikkus on kõigest $6.6 \cdot 10^{-33}$ m.

Täiskiirusel (27 km/h) jooksva elevandi (mass 1t) lainepikkus aga $1.1 \cdot 10^{-37}$ m.

Ehkki see laine-osake omaduste kooseksistents tundub esialgu veider ja pole asjatundjategi ridades üheselt mõistetud (vt nt Biophysical J. 80 (2001) 2056), tuleb asja rahulikult võtta. Meil lihtsalt puudub selliste nähtustega kokkupuutumise kogemus. Samuti nagu aatomitega, kuid keegi ei protesteerinud enam aatomite vastu. Sellega harjumiseks kulus vaid veidi vähem kui 2000 aastat.

Laine-osake dualism väidab, et ühte ja sama füüsikalist objekti (nt elektroni) tuleb käsitleda kui ruumiliselt lokaalset osakest nii allikal kui ka ekraanil, kuid kui levivat lainet vahepeal, mil teda ei jälgita.

Matemaatiliselt kirjeldatakse seda levivat e **propageerivat** lainet kui kõikide üksteist välistavate (näiteks erinevate ruumiliste) olekute **superpositiooni**.

Superpositiooniprintsiip: Kui ruumipunkti läbib kaks harmoonilist lainet, siis ruumipunktis asuva osakese nihe võrdub mõlema laine poolt põhjustatud nihke summaga. Põhjuseks on see, et osakesele mõjuv jõud on proportsionaalne nihkega tasakaaluasendist. **NB! Elu on sügavalt ebalineaarne nähtus, kus superpositiooniprintsiip (enamasti) ei kehti!**

Schrödinger on siin toonud näite kassi olekute superpositisioonist

$$|kass\rangle = |elus\rangle + |surnud\rangle.$$

Klassikalise füüsika järgi saab kass olla kas elus või surnud. Kvantmehhaanika ütleb, et me ei tea mis seisus ta tegelikult on, enne kui me ei uuri täpselt järele, st ei tee mõõtmist. Alles seejärel selgub tõde. Teatud analoogia nn süütuse presumpatsiooniga juuras.

Niisiis nii valguse kui ka aineosakeste jaoks kehtivad fundamentaalsed seaduspärasused, mis seovad ühelt poolt energiat ja sagedust ning teiselt poolt impulssi ja lainepikkust:

Valgus	Aine
$E = h\nu$	$E = h\nu$
$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$	$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$

$$\hbar = h / 2\pi$$

Kas on võimalik ka neid lainetavaid osakesi ette kujutada?

Osake-laine on ettekujutatav kui suure arvu lähedase lainepikkusega (alternatiiv: lähedase sagedusega) lainete summa ehk **lainepakett**.

Tuletame kõigepealt meelde, et lained on ruumis edasilevivad võnkumised. Edasilevimine tuleneb sellest, et mingis ruumipunktis toimuv muutus kutsus esile

sarnase muutuse naaberpunktis, aga veidi hiljem, vastavalt võnkeärrituse edasilevimise kiirusele. Oletame nüüd nagu varemgi, et koordinaatide alguspunktis asuv punktmass võngub vastavalt võrrandile

$$y = A \cos \omega t.$$

Nihutatud punkti x võnkumist kirjeldab siis nn **tasalaine võrrand**

$$y = A \cos \omega \left(t - \frac{x}{c} \right) = A \cos \left(\omega t - \omega \frac{x}{c} \right) = A \cos(\omega t - kx).$$

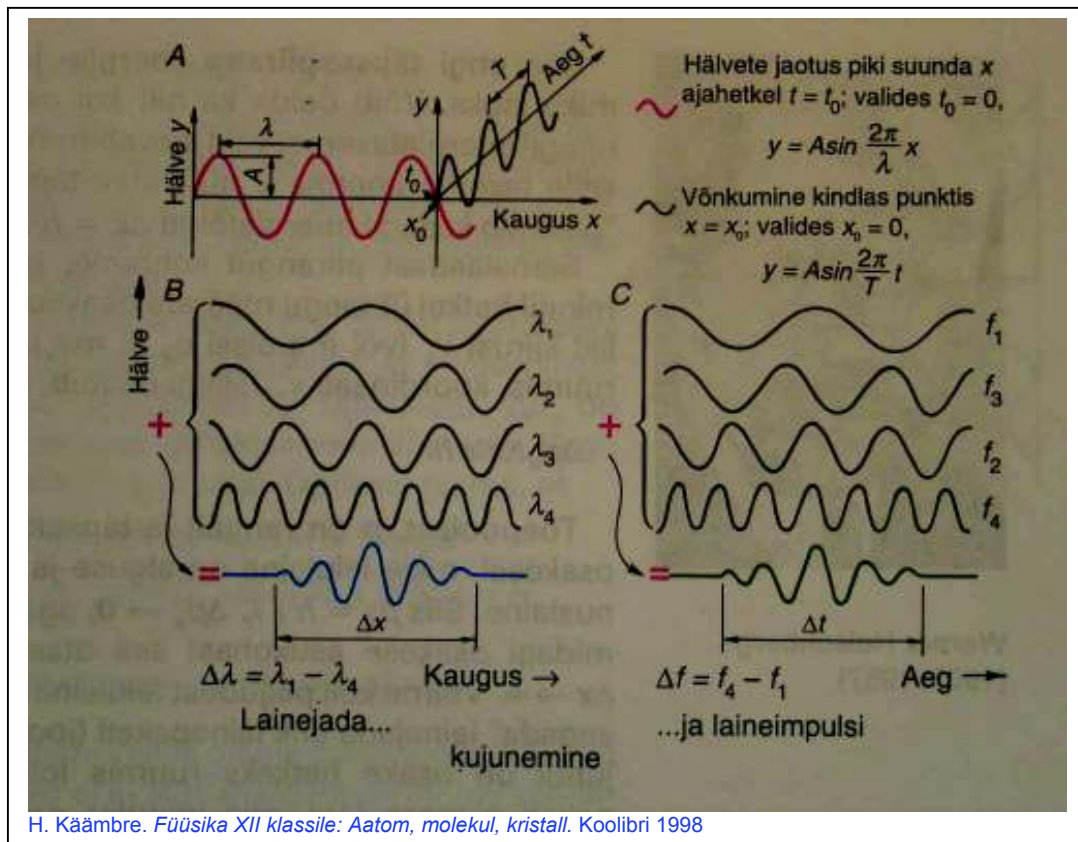
See on niisiis laine võrrand, mis kirjeldab kõikide punktide liikumist ajas ja ruumis. Sellesse võrrandisse on sisse toodud uus mõiste nn **laine arv**

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{\omega}{c}$$

Sagedus mõõdab võnget sekundis; **laine arv** k mõõdab lainete arvu pikkusühikus ja on **proportsionaalne tema impulsiga** $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} k = \hbar k$.

Kui fikseerime **aja**, siis saame laine kuju hetkvõtte **ruumis**. Koordinaati fikseerides saame aga selle koordinaadi ajalise käitumise.

Tuleme nüüd paketi juurde. Kuidas pakett formeerub on näidatud joonisel.



Paketti, mis on lokaliseeritud nii ajas kui ka ruumis, kirjeldab lainevõrrand:

$$y = 2A \cos(\Delta kx - \Delta \omega t) \cos(kx - \omega t)$$

Lokalisatsioon on seda suurem, mida rohkem erineva sagedusega laineid liidetakse. Pakett (st osake) liigub ruumis edasi (x-telje suunas) **grupikiirusega**.

Tingimusest $\Delta kx_{\max} - \Delta \omega t = 0$ saame $x_{\max} = \frac{\Delta \omega}{\Delta k} t = v_g t$ ehk

$$v_g = \frac{\Delta \omega}{\Delta k},$$

Matemaatiline kõrvalepöige: Lainepakett

Liidame kaks ühesuguse amplituudiga, kuid erineva faasiga tasalainet kasutades cos liitmise reeglit:

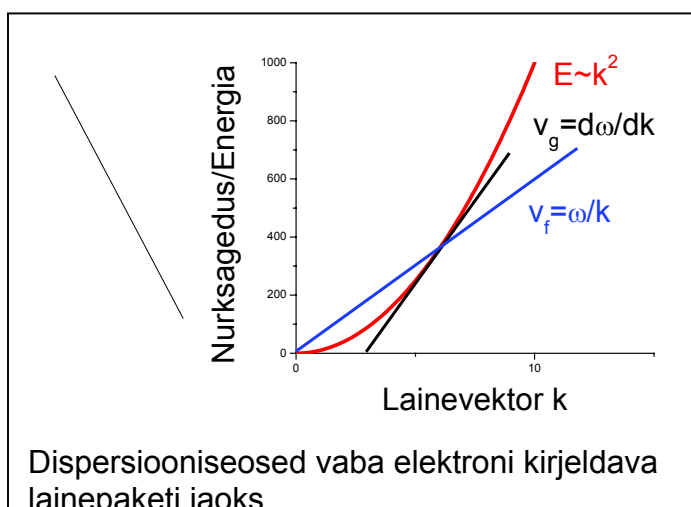
$$\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$$

$$y(x, t) = A \cos(k_1 x - \omega_1 t) + A \cos(k_2 x - \omega_2 t) \\ = 2A \cos(kx - \omega t) \cos(\Delta kx - \Delta \omega t)$$

$$k = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \sim \sim \sim \omega = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2)$$

$$\Delta k = \frac{1}{2}(k_1 - k_2) \sim \sim \sim \Delta \omega = \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_2)$$

Ehkki hea teatud ettekujutuse saamiseks, ei ei sobi klassikaline lainepakett kahjuks siiski osakese-laine täpseks kirjeldamiseks, sest lainepakett üldjuhul muudab oma kuju ning kustub ajas (erinevate võnkumiste/lainete erineva faasikiiruse $v_f = \frac{\omega}{k}$ tõttu keskkonnas). Seepärast toodi teoriasse sisse uus mõiste: osakese **lainefunktsioon**, millest me põgusalt räägime edaspidi.



Mikromaailma täpsuspiirangud

Dispersiooniseosed

$\omega = \omega(k)$ vaba elektroni kirjeldava lainepaketi jaoks:

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

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$$

$$v_f = \frac{\omega}{k}$$

Selgub, et duaalsed mõisted on samuti **objektiivne juhuslikkus** ja **determinism**. Elektronide interferentpilt ekraanil on hästi määratud elektronide suure koguse (füüsikud ütlevad ansambli) jaoks, kuid iga registreeritud elektron panustab ühe punkti (õigemini väikese piirkonna), mille täpset asukohta ekraanil on võimatu ette ennustada. Põhimõtteliselt! See on näide kvantmehaanilistest piirangutest mõõtmise täpsusele. Iga mõõtmine mõjutab ka mõõdetavat objekti. Põhimõtteliselt on see ju nii ka klassikalises füüsikas: mäletate mida me rääkisime mõju ja vastumõju seadusest? Kvantmehaanikas on aga objektiivne reaalsus leida antud objekti ruumis üldse, mitte leida teda mingis kindlas ruumpunktis (mida nt lubab klassikaline determinism).

Miks me asju üldse näeme?

Sellepärast, et valgus (elektromagnetiline kiirgus) neilt hajub. Kui valgus ei hajuks ja footonid meie silmanärvi ei ärritaks, siis näeks maailm välja just sama värviline nagu must kass pimedas toas.

Valgus aga hajub hästi objektidelt, mille suurus on suurusjärgus $\lambda/2$. Seega, et näiteks elektroni asukohta määrata tuleb kasutada piisavalt lühikese lainepikkusega valgust, st kõrge energiaga footoneid. Kõrge energiaga footonite impulss $p = E/c$ on aga suur. Kui impulss on suur, siis võib karta, et valgus võib uuritavat objekti ka mõjutada (eriti kui on tegemist väikese massiga osakestega). Seda asjaolu peegeldabki **Heisenbergi määramatuse printsiip**:

$$\Delta p_x \Delta x \geq h.$$

Tõepoolest, mikroskoobi all saame objekti asukoha fikseerida täpsusega $\Delta x = \frac{\lambda}{2}$. Et info objektist meieni jõuaks peab vähemalt üks footon objektilt hajuma ja

meie silma jõudma. Footoni impulss on $p = \frac{h}{\lambda}$, millest osa kuni kõik võib edasi

kanduda uuritavale objektile, s.t. $\Delta p = \frac{h}{\lambda}$. Siit $\Delta p \Delta x = \frac{h}{2}$ (mott)

Näide Heisenbergi relatsiooniga seotud piirangute olulisusest

Oletame, et teame ajahetkel $t=0$ elektroni asukohta täpsusega $\Delta x_0 = 10^{-10} m$. Tahame teada, millise täpsusega saame elektroni asukohas olla kindlad 1 s pärast.

Kiiruse määramatuse alghetkel saame seosest $\Delta x_0 \Delta v > \frac{h}{m}$.

$$\text{Vastus: } \Delta x = \Delta v t = \frac{h}{\Delta x_0 m} t = 7000 km.$$

Toodud näitest on näha, et isegi kui me teame osakeste asukohta mingil ajamomendil väga täpselt, kaob see informatsioon ajas väga kiiresti.

See teadmine andis surmamatsu **klassikalisele determinismile**, mis väitis, et kui mingil ajahetkel on meil teada kõikide osakeste koordinaadid ja kiirused, siis võib

Newtoni dünaamika võrrandite abil maailma tulevikku täpselt ette ennustada. Kuivõrd mikromaailm on osa universumist ja temale laienevad ülaltoodud piirangud, siis pole kahtlust: astroloogid on üsna head demagoogid!

Paneme tähele, et jutt käib x-telje suunalisest koordinaadist ja samasuunalisest impulsist. Neid suurusi ei saa ühekorraga suure täpsusega fikseerida. Küll aga saab kuitahes täpselt mõõta kiirust näiteks y-telje suunas ja samal ajal asukohta x-telje peal.

Veel teistki piirangut tuleb arvestada, mis kehtib kõigis lainetusprotsessides, siis ka osake-laine puhul. Nimelt ei saa energiat (või sagedust) ega aega üheaegselt väga täpselt mõõta:

$$\Delta E \Delta t = h \Delta \nu \Delta t \geq \text{const}.$$

See piirang, mis ei ole küll otseselt kvantmehaanilist päritolu, on oluline spektroskoopias ja tuleb realselt kõne alla näiteks kõrge ajalise lahutusega mõõtmistel (nt TÜ FI-s arendatud pikosekundiline spektrokronograafia).

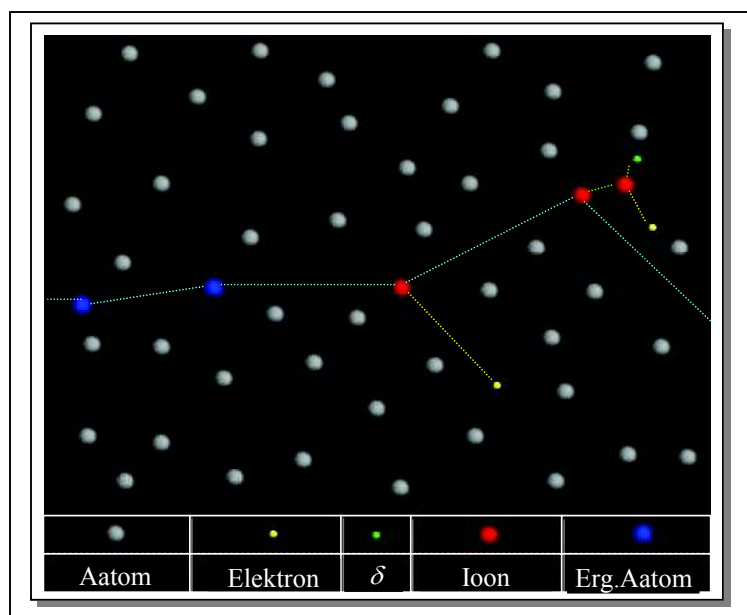
Rõhutame veel, et tegemist on põhimõtteliste piirangutega, mida ei saa parema katse korraldamisega parandada. Need piirangud, mis eristavad klassikalist füüsikat kvantfüüsikast, tulenevad otseselt osakeste ja väljade laineiseloost.

Veel arvulisi näiteid:

Elektroni jaoks $\Delta x \Delta \nu > \frac{h}{m} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}}{9 \cdot 10^{-31}} \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$. Elektron asub aatomi sees, mille läbimõõt on $\sim 10^{-10} \text{ m}$, seega $\Delta \nu \sim 10^7 \text{ m/s}$ (vrd valguse kiirusega $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$).

Mis tähendab, et väga raske on rääkida elektroni trajektooriga aatomi sees. Elektron kihutab aatomist läbi kõigest ~ 10 attosekundi jooksul.

Sama sisutud on jutud nukleonide trajektooriga tuumas, mille läbimõõt on $\sim 10^{-15} \text{ m}$.



Nüüd võib jääda mulje, et mikroosakeste trajektooriga ei saagi rääkida. See ei ole päriselt nii. Kui näiteks jälgida vabalt liikuvat elektroni atmosfääris või tuumafüüsikute poolt kasutatavates detektorites (näiteks nn mullikambris või kaasajal rohkem levinud tahkisedetektorites), kus elektroni "jälje" paksus on ~ 100 mikromeetrit ehk $\Delta x = 10^{-4} \text{ m}$, võime küll trajektooriga kõnelda. Nimelt on elektroni trajektooriga ristisuunalise kiiruse määramatus sel juhul kõigest $\Delta \nu \sim 7 \text{ m/s}$. Seda tuleb võrrelda elektron liikumise

kiirusega piki trajektoori, mis on tihti $\sim 1 \text{ km/s}$ ja suuremgi. Selline trajektoor on suhteliselt hästi määratud.

Veelgi ilmsemalt saab rääkida trajektooriga vabalt liikuvate raskemate osakeste (neutronid, prootonid, alfa osakesed jne.) ja näiteks molekulide (eriti biomolekulide) puhul, rääkimata rakkudest või tolmuühenditest (nn Browni osakesed) mikroskoobi all.

6.4. Lainemehaanika alged. Ühemõõtmeline Schrödingeri võrrand

Äsja tuvastasime, et elektronil on peale korpuskulaaromaduste ka laineomadused. Moodne **kvantmehaanika** ehk **lainemehaanika** põhinebki kahel revolutsioonilisel ideel

- Materiaalainete olemasolul (mida seostatakse de Broglie nimega)
- Energia kvantiseeritusel (Planck, Einstein, Bohr)

Samuti nägime, et kvantmehaanilise osakese (nt elektroni) liikumist ei saa piiratud ruumipiirkonnas kirjeldada üheselt määratud trajektooriga. Parim, mida me sel puhul osakese asukoha kohta teada võime on teatud jaotusfunktsioon, mille piires osakest võib teatud tõenäosusega leida.

Et neid kontseptsioonilisi seisukohti ka matemaatiliselt kirjeldada toodi teooriasse sisse osakese **lainefunktsiooni** $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ mõiste.

Füüsikalist sisu ei oma mitte lainefunktsioon ise, vaid tema absoluutväärtuse ruut $|\Psi|^2$. Fii ruut annab **tõenäosuse tiheduse** leida osakest antud ruumpunktis ja antud ajahetkel. Lainefunktsiooni tõenäosusliku tõlgenduse tõi füüsikasse **Max Born**.

Matemaatiline kõrvalepõige: Tõenäosuse tiheduse jaotusfunktsioonid

Sõna **tihedus** tuleb sellest, et tõenäosus on antud teatud funktsiooni argumenti vahemiku kohta.

Näiteks kvantide jaotus lainepikkuse järgi ehk kiirguse/neeldumise spekter. Spekter $f(\lambda)$ näitab kui suur osa kõikidest kvantidest $\frac{dN}{N}$ omab lainepikkusi vahemikus λ kuni $\lambda + d\lambda$. Spektrit $f(\lambda)$ teades saame selle välja arvutada kui tulba $f(\lambda)d\lambda$ pindala: $\frac{dN}{N} = f(\lambda)d\lambda$.

Tõenäosuse tiheduse määratluse kohaselt on mõistlik ainult küsimus, kui suur osa kõikidest kvantidest asub mingis vahemikus. Ebamõistlik on aga küsimus, kui suur osa kvantidest omab täpselt lainepikkust nt 400 nm. Vastus sellele on 0, sest selliseid kvante lihtsalt ei ole (iga arv korrutatud 0-ga annab 0).

Niisamuti arvutame elektroni leiutõenäosust teatud ruumiosas: $\Psi^2 dV$. Ψ^2 on siin tõenäosuse tihedus. Et leida elektroni leiutõenäosus kogu ruumis (=1) peame kõik elementaarsed leiutõenäosused $\Psi^2 dV$ kokku liitma ehk integreerima.

Jaotusfunktsioonide tähtsus tuleneb sellest, et nende abil on võimalik arvutada mitmesuguseid **keskmisi** füüsikalisi suurusi statistilistes süsteemides (näiteks keskmist energiat kasutades Boltzmanni jaotusfunktsiooni või keskmise kiirust kasutades Maxwelli jaotusfunktsiooni).

Lainefunktsiooni teades on põhimõtteliselt võimalik välja rehkendada kõik süsteemi iseloomustavad füüsikalised karakteristikud nt energia, impulss, pöördimpulss, elektronilaine ruumiline jaotus jne. Hiljem veendume, et elektronide energia ja nende leiutõenäosus ruumis on määratud selle potentsiaali kujuga, mis elektrone tuuma juures kinni hoiab. Kvantmehaanika ei ole midagi muud, kui võtete kogum antud süsteemi iseloomustava lainefunktsiooni leidmiseks.

Seisvad lained e lained sulustatud/piiratud keskkondades

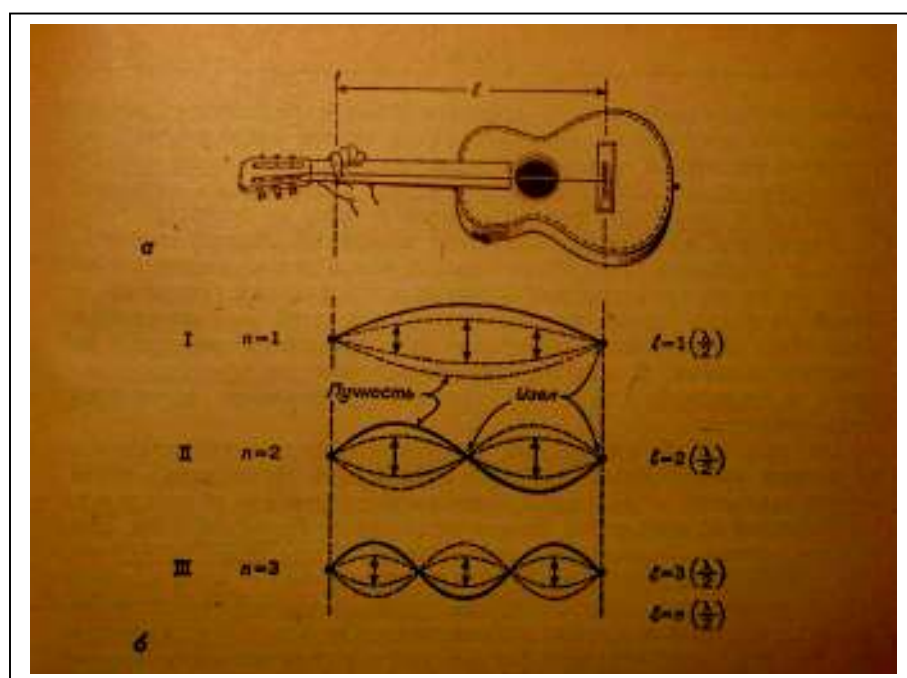
Enne kui asuda aatomi lainemehaanilise mudeli juurde, räägime veelkord **seisvatest lainetest**, mida Bohri mudel seostas diskreetse energiaspektriga.

Diskreetne spekter pole ainuomane ainult aatomitele ja molekulidele. Seda tuleb ette ka makromaailmas, siis kui tegemist on seisvate lainetega. Nii et võib üldistada: **diskreetsed spektrid kirjeldavad seisvaid laineid ja vastupidi**.

Seisev laine ei ole tegelikult laine: **ta ei levi ruumis edasi**. Seepärast oleks paslikum öelda, et ta **on piiratud ulatusega keskkonna võnkuv olek**.

Seisvate lainete näiteks on kahest otsast kinnitatud kitarrikeel. Seisvaid laineid iseloomustavad **paisud** (maksimaalne amplituud) ja **sõlmed** (minimaalne amplituud=0 ning faasi märgi muutumine).

On arusaadav, et keele **kinnituskohades** (üldiselt keskkonna piiril) **saab laine võnkeamplituud olla vaid 0**. See nn **ääretingimus** tingib, et keelele mahub vaid täpselt täisarv n korda **poollaineid**. See on erinev Bohri tingimusest vesiniku aatomi mudelis, kus orbiidile pidi mahtuma täisarv täislaineid.



Sõlmede arv on siis $n+1$ (arvesse tulevad ka sõlmed keelte kinnituskohas). Näeme, et võnkumise faas muutub sõlmedes.

Järeldus:
Ääretingimuste olemasolu viib energia kvantimisele.

Kuivõrd võnkumiste lainepikkus ja võnkesagedus on üheselt seotud $\lambda \nu = c$, siis on ka

võnkumiste energia diskreetne ehk kvantiseeritud (saab omada vaid kindlaid sagedusi/energiaväärtusi):

$$\nu = \frac{c}{\lambda}; \dots \frac{c}{2l}, \frac{2c}{2l}, \frac{3c}{2l}, \frac{4c}{2l} \dots$$

Muusikariistade puhul räägime sel juhul **põhitoonist** ja **ülemtoonidest**.

Matemaatiline kõrvalepõige: Seisvad lained

Tekivad kahe ühesuguse/identse, kuid **vastassuunas** leviva laine superpositsioonil

(summeerimisel) tulemina $\cos \alpha + \cos \beta = 2 \cos \frac{\alpha + \beta}{2} \cos \frac{\alpha - \beta}{2}$:

$$y(x, t) = A \cos \omega(t - \frac{x}{c}) + A \cos \omega(t + \frac{x}{c}) = 2A \cos \left(\frac{\omega x}{c} \right) \cos \omega t$$

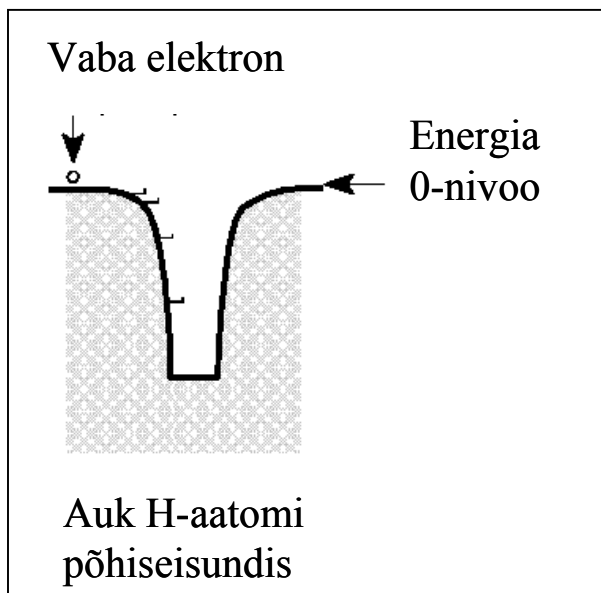
$$\Psi(x, t) = A(x) \cos(\omega t + \varphi)$$

$$\Psi(x, t) = \psi(x)T(t) \sim \sim \sim \text{üldjuhul}$$

Nagu öeldud, seisev laine ei ole laine selle sõna tavamõttes, sest ta ei kanna edasi energiat (küll aga omab seda). Vastavalt sellele ei sisalda seisva laine faas ruumikoordinaati ja sõltub vaid ajast (vt infokasti). Ta on seega **keskkonna võnkuv olek** (e mood). **Moodi** kuju määrab **amplituudi jaotus piki ruumikoordinaati** $A(x) = 2A \cos(kx)$, mis on omakorda määratud keskkonna (ääre)tingimustega. $\cos \omega t$ määrab laine hetkeamplituudi ajas. Hetkel, kui igas ruumipunktis seisva laine amplituudid on 0 on kogu seisva laine energia salvestunud kineetilise energia kujul.

Paneme kokku selle, mida me oleme õppinud potentsiaalse energia, lainetava elektroni ja seisvate lainete kohta.

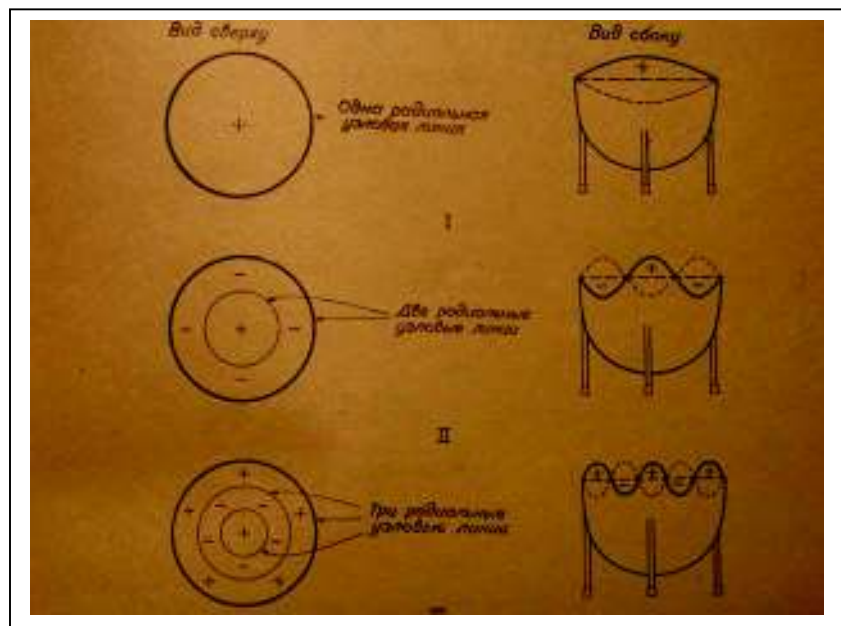
- Elektronil on laine omadused
- Elektroni liikumine tuuma lähedal on piiratud tema potentsiaalse energiaga ruumilise käitumisega.



Klassikalise füüsika seisukohalt lähtudes ei saa osakese koguenergia olla väiksem kui tema potentsiaalne energia, st **osake ei saa tungida potentsiaalibarjääri sisse.**

- Kui lainete levik ruumis on piiratud, siis tekivad seisvad lained
- Seisvaid laineid iseloomustavad diskreetsed energiad ja 0-amplituud keskkonna piiril

Üldistades: Madalama potentsiaalse energiaga ruumiosas kinnihoitavad lained moodustavad alati seisvad lained. Seda madalama potentsiaaliga ruumiosa kutsutakse potentsiaaliauguks.

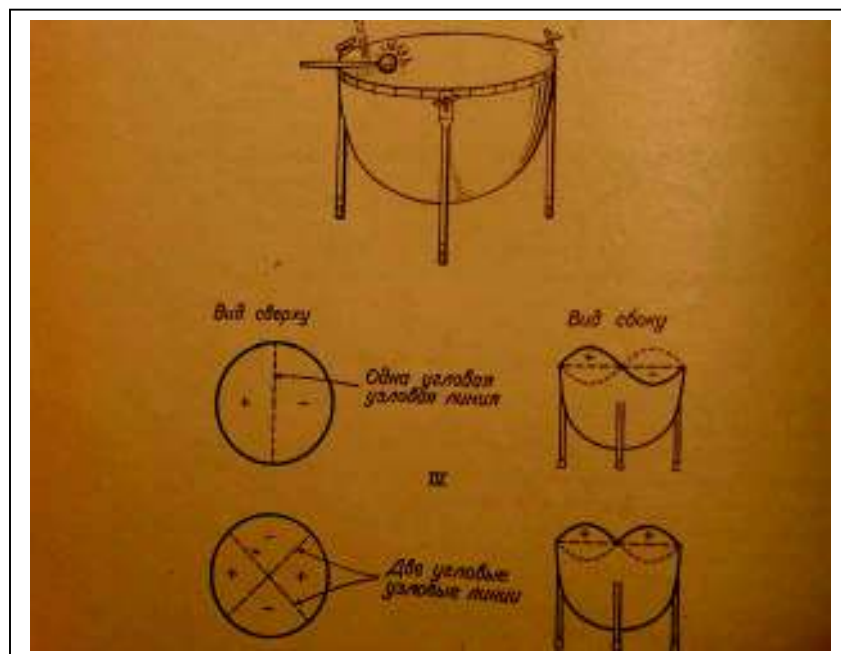


Siiani rääkisime seisvatest lainetest ainult ühes ruumimõõtmes. Aatomid ja molekulid on aga kolmemõõtmelised objektid. Seepärast peame oma mudelit edasi arendama kõrgemate ruumidimensioonide poole.

Kahemõõtmelisel juhul tuleb rääkida paisude ja sõlmede **joontest**, mitte punktidest nagu ühe ruumimõõtmelise puhul.

Kui kitarr oli hea ühemõõtmeliste seisvate lainete näitlikustamiseks, siis sellised muusikariistad nagu trumm ja timpan sobivad hästi kahemõõtmeliste seisulainete demonstreerimiseks.

Kahemõõtmelisel juhul tuleb eristada **radiaalseid seisulaineid**, mis ergastuvad, kui trummipulgaga lüüa täpselt trummi keskele, ja **nurga(seisu)laineid**, mis tekivad tsentrivälistest löökidest (vt jooniseid).



Esimesel juhul on sõlmjooned ringikujulised, teisel juhul aga tsentrit läbivad sirged.

Gravitatsiooniväljas on kahemõõtmelise potentsiaaliaugu näiteks kaev, kus ergastatud lained peegelduvad kaevu seintelt ja moodustavad veepinnal seisvaid laineid.

Elektron aatomi orbiidil moodustab kolmemõõtmelise seisva laine. Sel juhul tuleb juba rääkida **sõlme- ja paisupindadest**, mitte joontest.

Schrödingeri võrrand

Matemaatika osas leidsime, et võnkumiste võrrand on teist järku diferentsiaalvõrrand.

Näiteks pendli võnkumiste puhul eeldasime, et tasakaalu poole suunatud jõud on võrdeline hälbe x tasakaalupunktist $F = -kx$, st kiirendus (ehk x teine tuletis aja järgi) on võrdeline hälbe tasakaalupunktist: $\frac{d^2}{dt^2}x + \omega^2 x = 0$.

Sellise lainevõrrandi lahend $x(t)$ on siinus või koosinusfunktsioon, mille võnkumise nurksagedus on $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Seisvat laine puhul huvitab meid vaid võnkumiste ajas muutumatu (statsionaarne) **ruumiline** joonis (e mood), seega vastav võrrand aega ei sisalda. Keerulisematel juhtudel otsitakse muidugi ka ajas muutuvaid lahendeid, siis tuleb lahendada üldine lainevõrrand.

Ühemõõtmeline seisva laine võrrand on:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi + k^2\psi = 0$$

$$\text{ehk } \frac{d^2}{dx^2}\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0.$$

Kolmes ruumisruunas toimuva lainetuse puhul peame diferentseerima kõigi kolme koordinaadi järgi:

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

Selles võrrandis on lühiduse/mugavuse pärast kasutatud järgmist kirjaviisi

$$\nabla^2 = \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right).$$

Asendades nüüd de Broglie järgi $\lambda = h/mv$ saame

$$\nabla^2\psi + \left(\frac{2\pi mv}{h}\right)^2\psi = 0.$$

Et lainete oluliseks parameetriks on mitte kiirus, v , vaid energia, siis asendame kiiruse kineetilise energiaga, viimase aga avaldame koguenergia ja potentsiaalse energia vahena

$$\frac{mv^2}{2} = E_k = E - E_p.$$

kuni lõpuks saame

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\psi(E - E_p) = 0.$$

See ongi kuulus lainemehaanika põhivõrrand ehk **Schrödingeri võrrand**.

See võrrand (vt [alternatiivset tulemust Bergethon, lk. 142-5 ja Orir, lk.427](#)), nagu juba öeldud, ei sisalda aega, st elektroni leidmise tõenäosus mingis punktis ajas ei muutu. Öeldakse, et lahend on **statsionaarne e ajas püsiv**.

Schrödingeri võrrandi kuju konkreetsel juhtudel määrab **potentsiaalse energia sõltuvus ruumikoordinaatidest** $E_p = E_p(x, y, z)$, üldjuhul ka ajast. Teiste sõnadega, elektronide energia ja nende leiutõenäosus ruumis on määratud selle potentsiaali kujuga, mis elektrone tuuma juures kinni hoiab. See on ka põhjus, miks me potentsiaalsele energiale nii palju tähelepanu oleme pööranud.

Schrödingeri võrrandi lahendiks on ruumiline lainefunktsioon, mis **kirjeldab osakest kui seisvat lainet potentsiaaliaugus**.

Võrrand lahendub vaid teatud diskreetsete E väärtuste korral, st energia on **kvanditud**. Tuletame jälle meelde Bohri aatomimudelit, kus me energia kvantiseerimisega esmakordselt kokku puutusime. Mäletame vast ka, et potentsiaaliauk annab stabiilse (seotud seisundi) lahendi vaid negatiivse osakese koguenergia korral. Elektroni hoiab kindlas ruumiosas elektriväli, mille potentsiaal on negatiivne, st mille tekitatud jõud tõmbab elektroni tuuma poole ja hoiab kindlalt tuumale lähenenud elektroni potentsiaaliaugus kinni.

Mis siis ikkagi aatomis lainetab?

Klassikalises aatomimudelil kirjeldab elektroni kindel **trajektoor**. Schrödingeri võrrandis aga **lainefunktsioon**, mida iseloomustavad amplituud/nihe, faas ja sõlmpinnad, kus faas muudab oma märki.

Lainefunktsioon ei sisalda mingit informatsiooni elektroni trajektoori kohta; sellel pole mikromaailmas lihtsalt mingit sisu. Meenutame elektroni hajumise diffraktsioonipilti kahe pilu katses. Elektron võib esineda teatud tõenäosusega igas ruumipunktis. Osakese esinemise tõenäosuse tihedust kirjeldab lainefunktsiooni ruut ψ^2 , mis alati on kas null või positiivne, ja tema leidmise tõenäosus ruumiosas dV on $\psi^2 dV$. Laine amplituud leitakse tingimusest, et elektroni leidmise kogutõenäosus kogu potentsiaaliaugus (seega integreerides üle kogu ruumi) on $=1$ (kusagil universumis elektron ikkagi asub!).

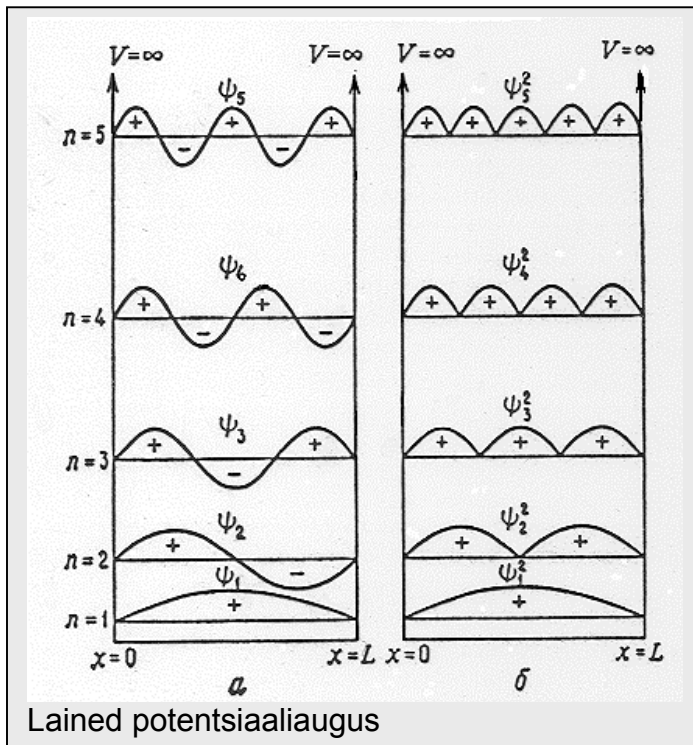
Seega võib lainefunktsiooni nimetada ka **leiulaineks**. Sõlmpindadel on elektroni leidmise tõenäosus 0. Kui kaks lainefunktsiooni üksteist mõjutavad, siis ühesuguse märgiga faaside puhul leiab aset võnkumise tugevnemine (**tõusuintferents**). Vastasfaaside puhul summaarne laine nõrgeneb (**mõõnaintferents**).

Joonisel on kujutatud lihtsaimat **ühemöötmelist potentsiaali, nn potentsiaalikasti**, mille analoogiks raskusväljas võiks olla maa sisse kaevatud (lõpmatult) sügav kaev. Potentsiaalne energia kasti sees on ühtlaselt madal ja väljaspool kasti (lõpmatult) kõrge.

Elektroni lainetamist niisuguses potentsiaaliaugus on matemaatiliselt lihtne arvutada, sest kineetiline energia E_p on augu kindlal kõrgusel asuvas ristlõikes kõikjal üks ja seesama, millisel juhul Schrödingeri võrrand laheneb sinusoidaalsete võnkumistena.

Lainevõrrandi üldlahendist (siinus või koosinus) valitakse siinusfunktsioon välja seisvatele lainetele seatavate ääritingimuste poolt ($\Psi = 0$, kui $x=0$):

$$\Psi = A \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) = A \sin(kx).$$



Lained potentsiaaliaugus

kirjeldamiseks. Kolmemõõtmelisel juhul läheb vaja kolme kvantarvu.

(ii) Kõige alumise nivoo (kineetiline) energia ei ole 0. See nn **null-energia** tähendab, et **osakesel on alati mingi lõplik kineetiline energia** ja isegi $T=0$ puhul ei seisa mikroosake paigal, vaid tal on 0-st erinev kiirus. Null-energial puudub klassikalise füüsika analoog. **Tema olemasolu tingib määramatuse printsiip.** Kui energia oleks null, siis oleks ka tema kiirus 0, ehk elektron seisaks paigal. Paigalseisva elektroni asukoha määramatus peaks olema lõpmata suur, kuid meil on augu laius ju lõplik. Vastuolu määramatuse printsiibiga on ilmne.

Antud energianivool asuva elektroni kiiruse saab formaalselt välja arvutada tema

lainepikkuse järgi: $v = \frac{h}{m\lambda}$, kuid elektroni trajektoori mitte. Nagu eelnevalt räägitud, saame leida ainult tema leiutõenäosuse (parmpoolne pilt).

(iii) Elektroni kineetiline energia kasvab proportsionaalselt n^2 ja väheneb pöördvõrdeliselt augu laiuse ruuduga $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$. Mäletatavasti vesiniku aatomi puhul erinevatele kvantarvudele vastavad energiavahed vähenevad suurte kvantarvude korral, siin aga vastuoksas kasvavad. Selles avaldub omaenergiate sõltuvus potentsiaalse energia käitumisest ruumis.

Klassikalise lähenduse piir saabub suurte kvantarvude ja augu laiuste juures. Elektroni leidmise tõenäosus jaotub sel juhul ühtlaselt üle kogu augu laiuse.

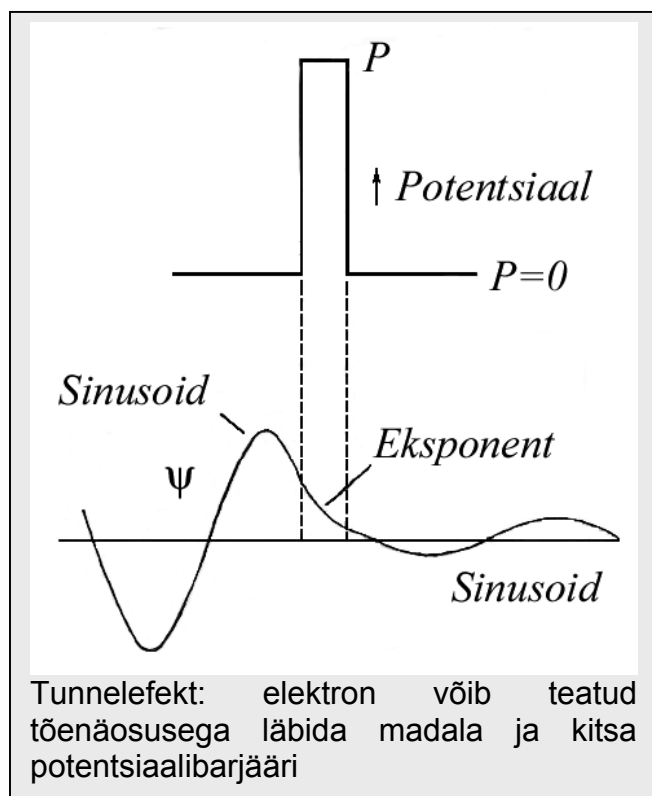
Jooniselt näeme, et

(i) võrrand laheneb vaid nende energiaväärtuse puhul, mis võimaldavad augu mõõtmesse paigutada **täisarvu poollaineid**. Potentsiaaliaugus asetseva lainetava elektroni lubatud energiad on kvantiseeritud. Ehkki esimesel pilgul üllatav on sellisel energia kvantimisel analoogid makroskoopilises maailmas olemas. Piisab kui meenutame võnkuvat kitarrikeelt. Augu servas, kus potentsiaal järsult tõuseb, on elektroni leidmise tõenäosus null – elektron ei saa minna 'seina' sisse. Ühemõõtmelisel juhul piisab ühest kvantarvust n (mis tähistab potentsiaaliaugus paiknevate poollainete arvu) kogu situatsiooni

Vaatamata oma lihtsusele on see nn **osake karbis** (*particle-in-a-box*) mudel kasulik mitmesuguste keemiliste ja biokeemiliste probleemide lahendamisel. Näiteks saab selle abil kvalitatiivselt (kuid mitte kvantitatiivselt) selgitada molekulide spektreid, mida iseloomustavad pikad π -konjugeeritud sidemetega ahelad nagu karotenoidid, klorofüllid, aromaatsed heterotsükklilised ühendid (benseen näiteks). Sama mudel kirjeldab ka vabasid elektrone metallis.

Tunneleffekt.

On veel üks mikroosakestega seotud aspekt, mille selgitamiseks analoogia kitarrikeelega kohe mitte kuidagi ei sobi.



Kui kitarrikeele amplituud kinnituskohas e sõlmpunktis on täpselt 0, siis lainemehaanikas see nii ei ole. Elektroni leidmise tõenäosus sein ääres on 0 ainult siis, kui 'sein' on lõpmatu kõrge, st potentsiaaliauk on väga sügav, väga järsu ja kõrge seinaga.

Madalasse seinat tungib elektron veidi sisse, tema leidumise tõenäosus seinas sees väheneb küll eksponentsiaalselt seinapaksuse kasvades. Kui sein ei ole mitte liiga paks, ulatub elektroni lainetus ka seinataga olevasse naaberauku (vt joonist).

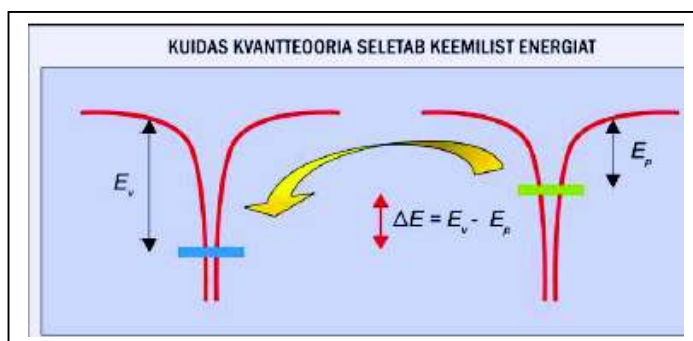
Seega, elektron, mis asub piiratud madala potentsiaaliga ruumiosas võib siiski teatud väikese tõenäosusega sattuda ka naaberauku, kuigi nende vahel on sein.

Põhjuseks on jälle määramatuse printsiip, mis ei luba üheaegselt fikseerida osakese koordinaati ja tema (kineetilist)energiat. Seinat servas see aga nii oleks.

Seda klassikalise füüsika seisukohalt ebatavalist nähtust nimetatakse **tunneleffektiks**. Võiks arvata, et tunneleffekt on nii eksootiline nähtus, et tema tundmaõppimisele ei tasu eriti aega kulutada. See pole kaugeltki nii.

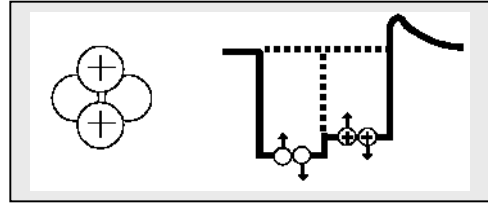
Tunneleffekt praktikas

- Tunneleffekt on bioloogilistes elektroni ülekandeprotsessides suur tähtsus. Kui lähestikku asuvad kaks aatomit, siis võib elektron kanduda üle ühelt aatomilt teisele, kuigi vahepeal on kõrgema

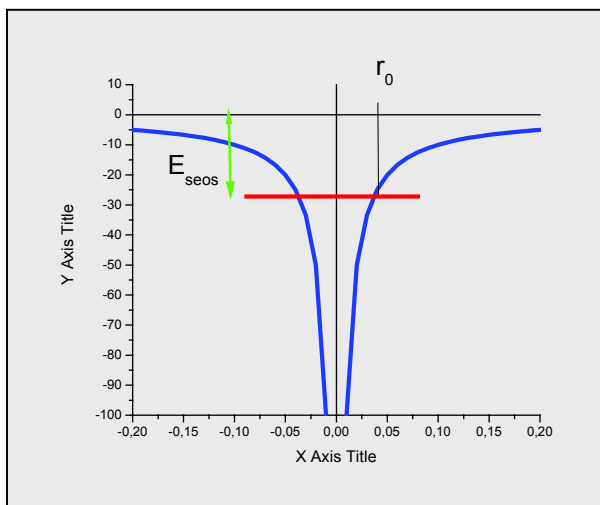


potentsiaaliga ruumiosa ('sein')

- **Autoelektronemissioon** ehk elektronide emissioon metallist ka väga madalatel temperatuuridel. Kõrgetel temperatuuridel aset leidv **termoelektronne emissioon** on klassikaline efekt ja tingitud soojusergastustest, mis ületavad pinna-potentsiaali barjääri.
- **Tuumade spontaanne alfa-lagunemine.** Alfa-osake: $2n$ ja $2p = {}^4\text{He}$ -tuum. ${}^{238}\text{U}$ poolestusaeg on $4.5 \cdot 10^9$ aastat.



6.5. Elektroni leiulained vesiniku aatomis

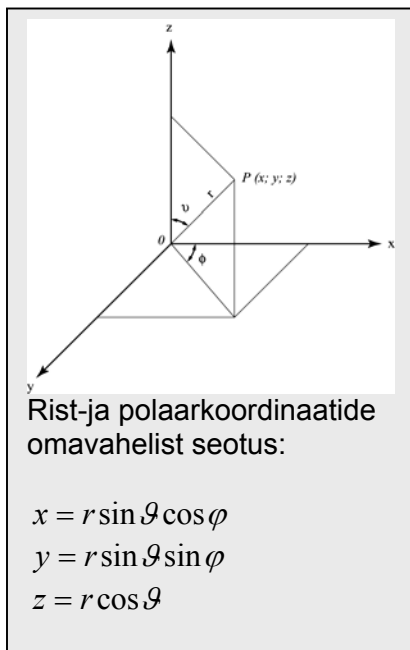


Ühemõõtmelise ja lamedapõhjalise potentsiaaliauguga Schrödingeri võrrandit on suhteliselt lihtne lahendada, sest kineetiline energia $E - E_p$ on augu kindlal kõrgusel asuvas ristlõikes kõikjal üks ja seesama. See tähendab, et sinusoidaalsete võnkumiste lainepikkus

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_p)}} \quad \text{antud}$$

koguenergia E väärtusel samuti ei muutu (siin on tehtud asendus $E_k = \frac{p^2}{2m}$).

Tegelik potentsiaaliauk aatomituuma ümbruses on aga kolmemõõtmelise sügava lehtri kujuline, nii nagu on näha joonisel. Potentsiaalne energia **kasvab** pöördvõrdeliselt kaugusega tuumast: $\sim 1/r$, kineetiline energia aga väheneb sama seaduspärasuse järgi.



elukohta.

Sellise potentsiaalse energia sõltuvuse puhul on tulemuseks mitte konstantse lainepikkusega siinuselised lained, vaid **tsentri suunas pidevalt lüheneva lainepikkusega lained**, seda lühema lainepikkusega, mida madalam on potentsiaal antud kaugusel.

Kuna tegelik potentsiaal on kolmemõõtmeline, siis ühe kvantarvu asemel sõltuvad lahendid (elektroni energia ja lainefunktsioon, millest saame leiutõenäosuse) nüüd kolmest täisarvulisest kvantarvust (iga sõltumatu koordinaadi jaoks üks).

Kvantarvud iseloomustavad mikromaailma objekte samamoodi nagu triipkood kaupasid supermarketis, ID kaart meie isikut või aadress meie

Kuna probleem on tsentraalsümmeetriline, siis on otstarbekas püüda Schrödingeri võrrand esitada polaarkoordinaatides: r , ϑ ja φ . Polaarkoordinaatides avaldamine tähendab, et me eraldame elektroni ja tuuma suhtelised liikumised üheks **radiaalseks** (nurgast mittesõltuvaks) ja **kaheks nurgast sõltuvaks** komponendiks.

Kui muutujate vahetust korrektselt teha, siis on tulemuseks järgmine võrrandi vesiniku aatomi jaoks:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{d}{d\vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{d\psi}{d\vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \psi \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) = 0$$

Siin m_e on elektroni mass ja parempoolsetes sulgudes teine liige $-e^2/r$ on elektroni potentsiaalne energia (miinusmärk potentsiaalse energia avaldise ees transformeerub plussmärgiks $E E_p$ avaldises).

Selle võrrandi lahendamine üldjuhul ei olegi võimalik. Tuleb teha teatud lähendusi. Üks olulisi eeldusi on, et üldine kolmemõõtmeline lainefunktsioon $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ avaldub kolme ühemõõtmelise lainefunktsiooni korrutisena:

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

Selle lähenduse füüsikaline sisu on, et **võnkumised kolmes ruumisuunas toimuvad sõltumatult, üksteist mõjutamata**.

Miks lainefunktsioonid kolmes suunas korrutatakse, mitte ei liideta vastavate projektsioonide ruutusid nagu me ristkoordinaatides kiirust arvutades toimeisime?

Sellepärast, et kvantmehaanikas liidetakse suuruste esinemise tõenäosusi, mitte pelgalt suursi. Tõenäosusteooria õpetab, et sõltumatute sündmuste tõenäosused korrutuvad, mitte ei liitu: $|\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 = |R(r)|^2 |\Theta(\vartheta)|^2 |\Phi(\varphi)|^2$. [Näide täringumängust](#).

Schrödingeri võrrand kirjeldab elektroni kui seisvat lainet kolmes sõltumatus ruumimõõtmes, millega igaühena on seotud kvantarv. Neid kvantarve tähistatakse kokkuleppeliselt tähtedega n , l , m . Iga võimalikule kolme arvu kombinatsioonile n , l , m vastab siis kindel elektroni energia ja lainefunktsioon Φ_{nlm} (e leiutõenäosuse jaotus $|\Phi_{nlm}|^2$). Φ_{nlm} nimetatakse **orbitaaliks** (NB! mitte orbiidiks) eristamaks teda orbiidist e kindlast trajektooriga nagu Bohri aatomimudel.

Järgnevalt tutvume nende kolme kvantarvuga lähemalt.

n ehk [peakvantarv](#)

Võib omada **täisarvulisi positiivseid väärtusi** alates ühest: $n = 1, 2, 3, \dots$

Füüsikaliselt näitab n elektroni lainefunktsiooni (orbitaali) iseloomustavate sõlmpindade arvu, k.a. lõpmatutes asuv sõlmpind. Tuletame meelde, et sõlmpinnal on elektroni leidmise tõenäosus 0.

n määrab ühtlasi orbitaali **energia** (põhimõtteliselt samuti nagu Bohri mudelis)

$$E_n = -R \frac{Z^2}{n^2},$$

kus $R=13.6 \text{ eV}=1311 \text{ kJ/mol}$ ja Z on tuuma laeng.

Vesinikusarnaste **ühe elektroniga aatomite puhul** energia sõltub vaid n -st ja Z -st ehk tuumalaengust, kuid mitte teistest kvantarvudest.

Ühesuguse energiaga seisundeid nimetatakse **kidunud või **kõdunud** seisunditeks**. Vesiniku aatomi puhul on kõik energianivood n^2 kordselt kidunud.

Mitmeelektroonsetel aatomitel (nende juurde me tuleme allpool) võtab elektronidevaheline vastastikmõju selle kõdumise üldjuhul maha.

l ehk **orbitaalkvantarv** (nimetatakse ka kõrvalkvantarvuks või **nurgakvantarvuks**)

On seotud elektroni orbitaalse impulssmomentidega ja **võib omada positiivseid täisarvulisi väärtusi** 0, 1, 2, 3, ... kuni $n-1$. Näiteks $n=2$ puhul võib l omada kahte väärtust: 0 ja 1.

Kokku eksisteerib **l nurgast sõltuvat sõlmpinda**. Kuivõrd sõlmpindade koguarv on n , siis **$n-l$ sõlmpinda on sfäärilise sümmeetriaga**. Näiteks $n=2$ puhul, kui $l=0$, siis mõlemad sõlmpinnad on sfäärid. $l=1$ korral aga on meil üks lõpmatuses asuv sfääriline sõlmpind ja üks nurgast sõltuv sõlmpind, **milleks on aatomi keskpunkti lähiv tasapind**. Mitmeelektronilistes aatomites sõltub orbitaali energia lisaks n -le ka l -st.

m e magnetkvantarv

Pind võib teatavasti ruumis olla orienteeritud kolmel erineval viisil. Pinna üheseks orienteerimiseks ruumis tulebki sisse tuua kolmas kvantarv **m** . Tema lubatud väärtused on allutatud orbitaalkvantarvu l väärtustele ja võivad olla vahemikus $-l..0..+l$. **m muudab elektroni energiat vaid siis, kui aatom asetada välisesse magnetvälja**. Sellest siis ka tema nimi. **m -st elektroni kaugus tuumast ei sõltu**, mis on ka arusaadav.

Niisiis, vesiniku aatomi struktuur on määratud kolme kvantarvuga: **n, l, m**

$$n=1,2,3,4,5....$$

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

Tihti kasutatakse orbitaalse kvantarvu tähistamiseks tähti:

- **s** ($l=0$; *spherical*)

- **p** ($l=1$; *perpendicular*)

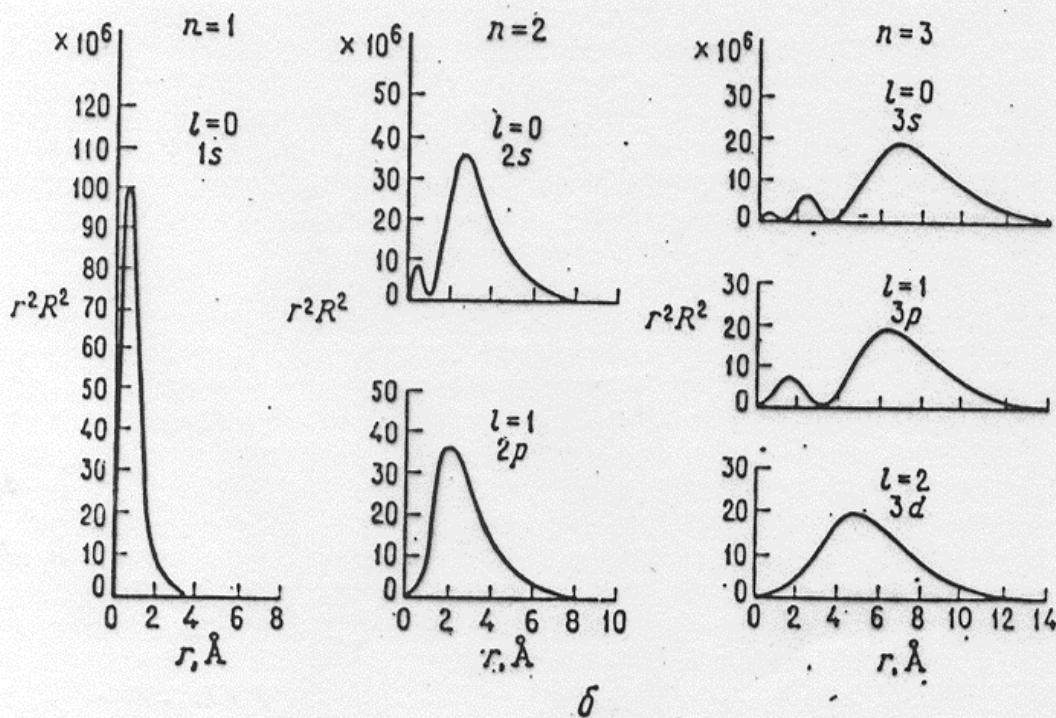
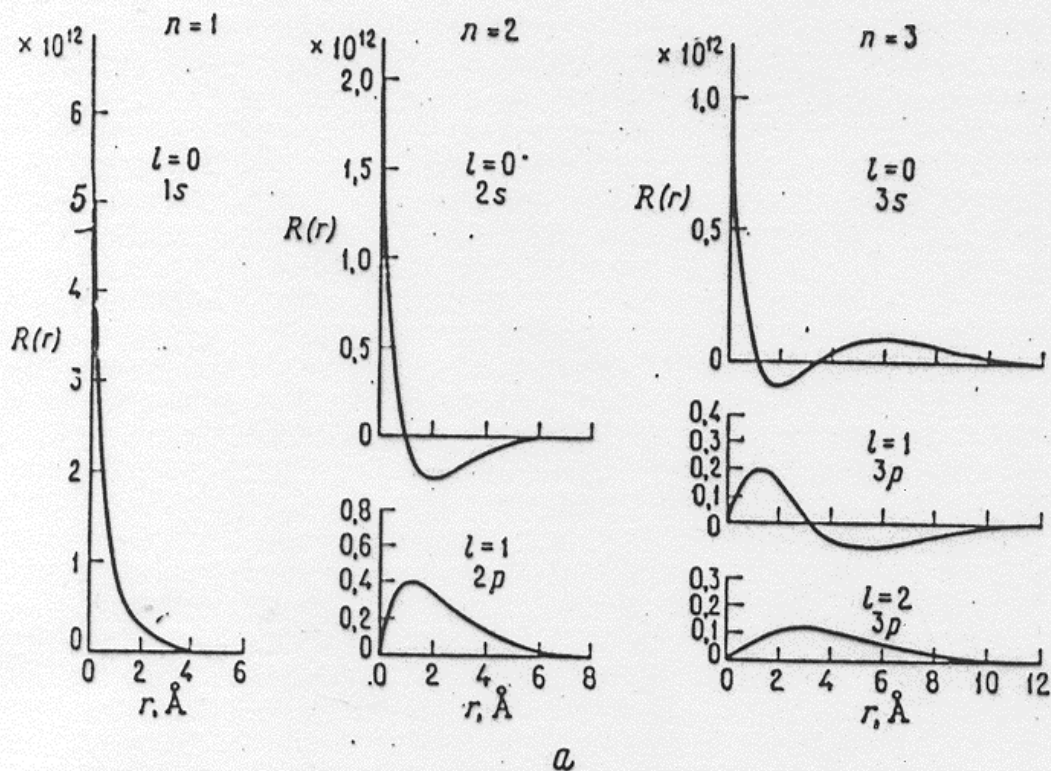
- **d** ($l=2$)

- **f** ($l=3$).

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

Järgnev joonis illustreerib elektroni lainefunktsiooni radiaalkomponendi R kuju sõltuvalt peakvantarvust n ja kõrvalkvantarvust l .

Kui **$n = 1$ ($l = 0$)**, siis on elektronil ainult **üks sfäärikujuline sõlmpind**, mis asub lõpmatuses. Laine ei ole aga siinuseline, vaid muutub väga kõrgeks ja teravaks tuumale lähedases ruumiosas, seoses sellega, et seal potentsiaaliauk muutub väga kiiresti kitsaks ja sügavaks.



Lainefunktsiooni radiaalkomponendid ja vastavad elektroni asukoha tõenäosustihedused.

Kui $n = 2$ ja $l = 0$, on raadiuse suunas näha kahte sõlmpinda, kui $n = 3$ ja $l = 0$, siis kolme.

Väärleb tähelepanu ka lainefunktsiooni ulatus (raadius): $n=1$ puhul on see umbes 4 Å (Å=Ångström, $=10^{-10}$ m= 0.1 nm), $n=2$ puhul 6 Å ja $n=3$ puhul 12 Å. Neid arve

kahega korrutades saame aatomi läbimõõdu. Seega, põhiseisundis $n = 1$ katab aatomi lainefunktsioon diameetri umbes $8\text{\AA}$, kuid ergastatud seisundis ($n = 2$ või 3) kuni $20\text{\AA}$.

Võrreldes neid lainefunktsioonide läbimõõte hiljem kursuses arvatava vee molekuli diameetriga (umbes $4\text{\AA}$) näeme, et lainefunktsioonid ulatuvad kaugele väljapoole molekulile keskmisi mõõte, võimaldades elektronil kas või näiteks tunneleefekti abil siirduda molekulilt molekulile.

Tegelikult aatomitel ei ole kindlaid piire, nad levivad lõpmatusse! Aga ei oleks õige elektroni ette kujutada kui ruumis laialimääritud pilve. Elektron asub igal ajahetkel konkreetses ruumpunktis, kuid ainult teatud tõenäosusega. Laialimääritud pilve mõistet siiski kasutatakse, eriti teoreetilistes rehkenduses. Siis on Ψ^2 elektronpilve tiheduse mõõduks antud ruumpunktis.

Konkreetsuse huvides joonistatakse lainefunktsioonid arvestusega, et $\sim 90\%$ tõenäosusega võib elektroni leida vastavas ruumi piirkonnas (orbitaalil).

Sõltuvalt raadiusesuunaliste poollainete arvust moodustab elektron tõenäosuspilve millel on üks, kaks, kolm või enam suurima tihedusega kohta.

Elektroni keskmise kauguse tuumast (mõõdetuna nanomeetrites) võib arvutada kui

$$\bar{r} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right].$$

Näeme, et **n kasvades raadius suureneb ja l kasvades, vastupidi raadius väheneb**. Koefitsient 0.053 tähistab siin Bohri raadiust (madalaima energiaga orbiidi raadiust Bohri mudelis).

See asjaolu õigustab kvalitatiivselt Bohri aatomi analüüsil saadud tulemusi, et elektron võib tiirelda kindlatel kaugustel, seda kaugemal, mida suurem on summaarne energia. Siiski näeme, et elektroni orbiit ei ole mitte kindel joon vaid midagi hoopis ebamäärasemat. Pealegi pole see orbiit tiirlemise mõttes, vaid elektroni leiutõenäosuse jaotus.

Näeme samuti, et kõikidel juhtudel, kui $l=0$, on lainefunktsioon maksimaalne kohal $r=0$, seega tuuma vahetus ümbruses on elektroni tõenäosustihedus suurim. Kuidas sellest aru saada? **Kas elektronid asuvad kõige meelsamini tuumal?**

Ei, seda mitte. Nagu me juba teame, elektroni leidmise tõenäosuse tihedust esitab ruumikoordinaadist sõltuv lainefunktsiooni ruut (lainefunktsioon võib olla nii positiivne kui ka negatiivne, kuid ruut on alati positiivne). Tõenäosuse tihedus korrutatud vastava ruumiosa suurusega (sfääri pindala $\times$ sfäärilise kihi paksus dr) annab elektroni leidumise tõenäosuse selles ruumiosas:

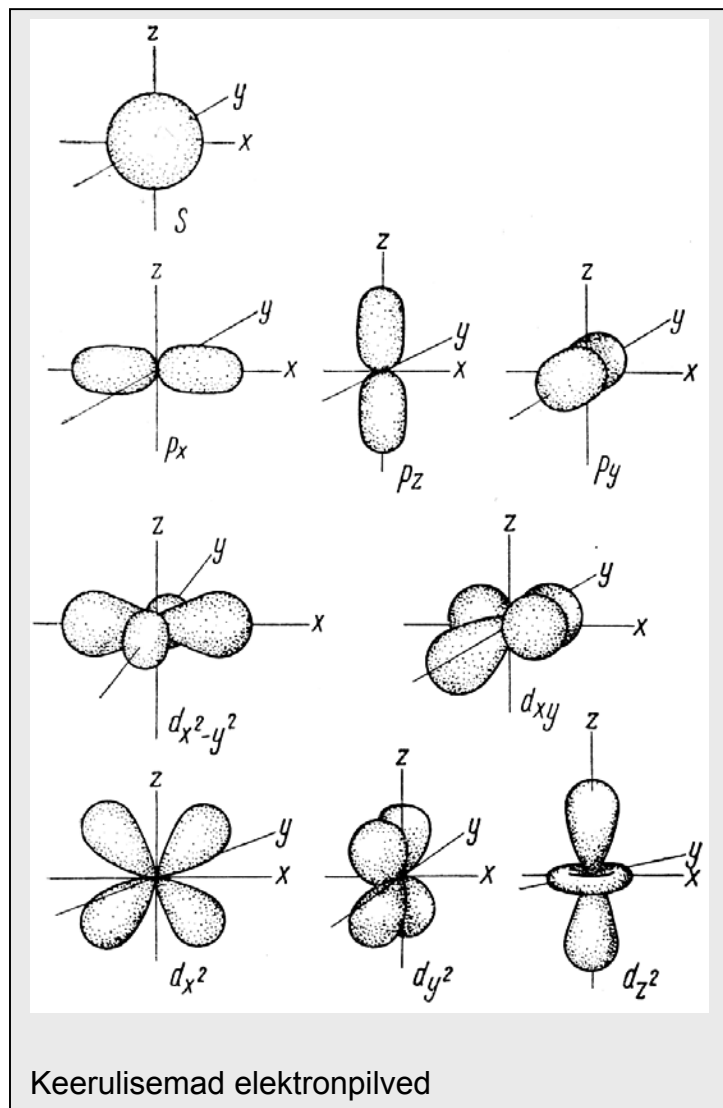
$$\psi^2 dV = \psi^2 4\pi r^2 dr.$$

Kuna täpselt tuumal $r=0$, siis elektroni leidumise tõenäosus tuumas on ikkagi 0 , nagu võime ka näha vastavalt jooniselt (alumised pildid).

Ülaltoodud pilt kujutas lainefunktsiooni raadiusesuunalist käitumist polaarkoordinaadistikus. Katsume nüüd lainefunktsiooni tavakoordinaadistikus esitada, seega **aatomi ruumilist pilti** ette manada.

Aatom on kerakujuline vaid s-orbitaalide puhul ($l=0$).

p-orbitaalid ($l=1$) on hantlikujulised, mis võivad ruumis paikneda kolmel erineval viisil (millele vastab $m=-1,0,+1$), nii nagu on näidatud joonisel.



Kui välist magnetvälja ei ole, siis need erinevad paiknemisviisid koguenegiat ei mõjuta ja vastavad seisundid on kidunud. Magnetvälja olemasolul lõhenevad vastavad spektrijooned aga kolmeks.

$l=2$ juhul tekivad veelgi kummalisema kujuga moodustised viiel erineval moel. $l=3$ puhul saame 7 keerulist ruumilist kujundit.

Peame veel meeles, et **ühesugust ruumilist orbitaali võivad omada kuni kaks elektroni.**

Milleks meile kõiki need (vahest igavad) detailid?

Aga selleks, et mõista meid ümbritseva maailma vaimustavat mitmekesisust. Elusstruktuurid on keerukad aatomite kooslused, milles aatomid seostuvad üksteisega kindlas järjestustes ja suunas. **Ruumiline struktuur** on ju suurte **biomolekulide** (valgud, DNA) **peamine iseloomustav omadus**. Kui kõik valku moodustavad aatomid

oleksid kujult ümmargused nagu herneterad, siis ei oleks aatomite sidumine kindlates suundades nii enesestmõistetav (võib-olla ka mitte võimalik).

Ei ole ju herneteradest võimalik kokku panna keerulisi ehitisi, küll on see aga võimalik näiteks Lego elementidest, mis ei ole ümmargused. Isegi lihtne vee molekul näeks siis hoopis teistsugune välja kui kõik aatomid oleksid ümmargused.

Tänu sellele, et p ja d orbitaalid ($l=1$ ja 2) moodustavad ruumilisi kujundeid, millel on väljavenitused kindlates suundades, haakuvad nendega teiste aatomite p- ja d-elektronid, moodustades kindlasuunalisi sidemeid. Niimoodi, üksteisest kindlatel kaugustel ja kindlates suundades paigutatud aatomitest moodustuvad elusaine molekulid, nendest omakorda rakud, koed ja organismid. Aatomite paigutus molekulis ja molekulide omavaheline haakumine määrabki elusaine ülesehituse.

6.6. Mitme elektroniga aatomid. Pauli tõrjutusprintsip

Kõik aatomid on elektriliselt neutraalsed. Seni oleme rääkinud vaid kõige lihtsamast aatomist-vesiniku aatomist, kus üks elektron interakteerub ühe prootoniga tuumas. Erinevate **elementide** aatomeid eristab eeskätt tuuma laenguarv Z : Z prootonit tuumas ja sama arv elektrone selle ümber parvlemas. Neutronite arvust aatomi omadused peale massi praktiliselt ei sõltu. Ühesuguse prootonite, kuid erineva neutronite arvuga elemente nimetatakse **isotoopideks**.

Muide, **keemilise elemendi** mõiste defineeris **Robert Boyle: aine, mida keemiliste meetoditega enam lihtsamaks taandada ei saa** (füüsikalistega saab küll!).

Vesinik on universumis kaugelt kõige enam esinev element. **Bioloogiline aine** aga koosneb praktiliselt täielikult 6 elemendist (% on antud inimese pehmete kudede kohta):

- | | |
|--------------------------|-----------------------|
| • vesinikust (H, 60.5%) | • fosforist (P, 0.2%) |
| • hapnikust (O, 25.7%) | • väävlist (S, 0.1%) |
| • süsinikust (C, 10.7%) | |
| • lämmastikust (N, 2.4%) | |

$$\Sigma = 99.6\%$$

Järelejäänud 0.4% sees on elektrolüütide koostisesse kuuluvad elemendid (Ca, Na, K, Mg, Cl, Fe, Cu) ja mikroelemendid (Mn, Zn, Co, Mo, Se).

Kui vesinikul on üks, siis nt süsinikul on kuus, lämmastikul seitse ja hapnikul kaheksa elektroni.

Mis on mitmeelektronsete aatomite põhierinevus üheelektronsest vesiniku aatomist?

Kvantmehaanilist lainevõrrandit saab täpselt lahendada ainult kahe keha jaoks, nt ühe elektroni ja ühe prootoni jaoks. Raskused tekivad sellest, et mitme elektroniga aatomites on oluline veel elektronide omavaheline mõju ja selle täpne rehkendamine määramatuse printsiipi arvestades ei ole võimalik.

Näiteks He aatomis on 2 elektroni (**tee joonis!**). Kumbki neist tõmbub tuumaga ($Z=2$), kuid samal ajal elektronid ka tõukuvad üksteisest. Vastav potentsiaalne energia avaldub kui

$$E_p = -\frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Võib arvata, et viimane vastastikmõju liige sunnib elektrone üksteisest nii kaugemale eemale kui võimalik.

Lihtsustame pilti veelgi oletades, et meil on vaid üks elektron (see vastab He^+ ioonile, mis tegelikult ka eksisteerib) ning arutleme kvalitatiivselt. Ilmselt on olukord identne H aatomiga, va asjaolu, et tuuma laeng on kaks korda suurem ja seepärast peaks vastav potentsiaalauk sügavam olema. Raadiuse valem

$$\bar{r} = 0.053 \frac{n^2}{Z} \left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right]$$

näitab siis, et elektron ($n=1$, $l=0$) asub tuumale kaks korda lähemal (sest külgetõmme on tugevam) ja energia valem $E_n = -R \frac{Z^2}{n^2}$, et vastav energianivoo asub 4 korda sügavamal.

Lisame nüüd süsteemi ühe elektroni. Samalaengulised elektronid interakteerudes **tõukuvad**. Keskmiselt asuvad elektronid nüüd tuumast kaugemal kui seda oli üks elektron. Kummagi elektroni vaatepunktist vaadatuna pole potentsiaaliauk justkui enam nii sügav kui ta oli ühe elektroni ja +2 laenguga tuuma puhul. Seda efekti nimetatakse tuumalaengu **ekraneerimiseks** (teiste elektronide poolt). Teiseks põhjustab elektronide omavaheline interaktsioon teatud **korrelatsiooni** nende **liikumises**. Keskmiselt püüavad nad üksteisest olla nii kaugel kui võimalik, ehk teine teisel pool tuuma.

Et seda kolme (üldjuhul mitme) keha ülesannet mõistlikult lahendada, tuleb kasutada lähendusi. Levinuim võtte on selline, et unustatakse elektronide otsene vastastikmõju sootuks ja kujutletakse, et kõik elektronid on vastastikmõjus ainult tuumaga, mille laeng on aga teiste elektronide olemasolu tõttu veidi muutunud (ekraneeritud). See tähendab, et elektronidevahelist mõju arvestatakse keskmistatult modifitseerides veidi tuuma ja elektroni vahelist mõjupotentsiaali. See on nn **üheelektroonne** või **keskmise potentsiaalivälja lähend** (*mean potential field approximation*), mis enamasti annab üllatavalt häid tulemusi.

Niimoodi taandatakse mitmeelektroonsed aatomid efektiivseteks üheelektroonseteks (e vesinikusarnasteks) aatomiteks. Vastavaid aatomi seisundeid saab siis jälle kirjeldada vesiniku aatomi mudelist tuntud kvantarvude n , l ja m abil. Eriti just kõrgematele energiale vastavad orbitaalid ei muutu oluliselt võrreldes H aatomiga. Põhjus nagu öeldud on tuumalaengu tugevas ekraneerimises sisekihtide elektronide poolt.

Ainus märkimisväärne erinevus vesiniku aatomi energianivoodest on, et elektronide omavaheline mõju viib erinevate l seisundite kõdumise mahavõtmisele.

Tõrjutusprintsii (Pauli printsii).

Schrödingeri võrrandi lahendamine võimaldab leida orbitaalide energiad. Kuidas aga paigutuvad elektronid nendele energianivoodele, kas kõik ühele, kõige madalama energiaga orbitaalile?

Ei, selgub, et ühele orbitaalile mahub mitte rohkem kui 2 elektroni. Elektronil on nimelt veel üks omadus, tema **spinn**, mis lisab kolmele vesiniku aatomist tuntud kvantarvule veel ühe täiendava kvantarvu s . Kokku on meil siis 4 kvantarvu.

Spinn on elektroni sisemine omadus nagu laengki. Asjaolust, et elektronil on magnetmoment tehakse järeldus, et spin kirjeldab elektroni sisemist pöörlemist (*spin* on inglise keeles värten). Iga elektron on nagu pisike magnetike, mis võib olla suunatud tuuma magnetvälja suhtes (ka tuumal on magnetmoment) kahes erinevas suunas. Vastavatest võrranditest tuleneb selle kvantarvu väärtuseks kas $+1/2$ või $-1/2$.

Ühele ja samale orbitaalile mahub seega kaks elektroni, üks spinniga $s=1/2$ ja teine spinniga $s=-1/2$.

Poolearvulise spinniga osakesi nimetatakse **fermionideks**. Materia osa, mida me tunneme aine all koosnebki fermionidest.

Pauli printsiip (Saksa teadlase **Wolfgang Pauli** järgi): **Täpselt ühesuguse lainefunktsiooniga elektrone, mille kõik neli kvantarvu langeksid kokku, saab aatomis olla ainult üks.** See on ka põhjus, miks tavaaine ei kuku kokku e kollapsee.

Pauli printsiip kehtib vaid fermionidele. Peale poolarvulise spiniga fermionide tuntakse veel täisarvulise spinniga osakesi, mida nimetatakse **bosoniteks**. Bosonid kannavad edasi interaktsioone väljade ja aine vahel. Näiteks foton, mille spinn on 1. Bosoneid võib ühes ja samas seisundis olla piiramatult.

Nüüd on meil käes kõik reeglid, et asuda üles ehitama paljuelektroniliste aatomite elektronkatete struktuuri (**elektronkonfiguratsioone**). Elektrone tuleb juurde lisada orbitaalidele järjekorras, alates madalamate energiatega seisunditest kõrgemate suunas ja mahutades igale orbitaalile mitte rohkem kui kaks elektroni.

Teeme selle protseduuri läbi kuni teise perioodi ($n=2$) kõigi nivoode täitumiseni, sest see katab ka olulisemad **bioloogiliselt elemendid**.

H (1): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$ üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne

He (2): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$
 $n=1; l=0; m=0; s=-1/2$ kõik elektronid paardunud spinnidega, inertgaas

Li (3): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$
 $n=1; l=0; m=0; s=-1/2$
 $n=2; l=0; m=0; s=1/2$ üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne

Be (4): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$
 $n=1; l=0; m=0; s=-1/2$
 $n=2; l=0; m=0; s=1/2$
 $n=2; l=0; m=0; s=-1/2$ kõik elektronid paardunud spinnidega, väheaktiivne

B (5): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$
 $n=1; l=0; m=0; s=-1/2$
 $n=2; l=0; m=0; s=1/2$
 $n=2; l=0; m=0; s=-1/2$
 $n=2; l=1; m=-1; s=1/2$ üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne

C (6): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$

$n=1; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=1/2$

aktiivne

kaks paardumata spinniga elektroni, keemiliselt

N (7): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$

$n=1; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=1/2$

$n=2; l=1; m=1; s=1/2$ kolm paardumata spinniga elektroni, keemiliselt aktiivne

O (8): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$

$n=1; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=1/2$

$n=2; l=1; m=1; s=1/2$

aktiivne

kaks paardumata spinniga elektroni, keemiliselt

F (9): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$

$n=1; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=1; s=1/2$

üks paardumata spinniga elektron, keemiliselt aktiivne

Ne (10): $n=1; l=0; m=0; s=1/2$

$n=1; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=1/2$

$n=2; l=0; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=1/2$

$n=2; l=1; m=-1; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=1/2$

$n=2; l=1; m=0; s=-1/2$

$n=2; l=1; m=1; s=1/2$

$n=2; l=1; m=1; s=-1/2$

inertgaas kõik elektronid paardunud spinnidega,

Ülaltoodud orbitaalide täitumise järjekorrast näeme, et kõigepealt täituvad l -orbitaalid ühe elektroniga ja alles nende võimaluste ammendumisel asub teine, vastupidise spinniga elektron samale orbitaalile (**Hundi reegel**).

Kasutatud orbitaalide täitmise esitusviis on ainult üks võimalikke. Palju ülevaatlikum on seda teha kasutades rakke, millesse igaühesse mahub täpselt kaks vastasspiniga elektroni. Elektroni selles skeemis kujutab nooleke. [Tahvlile!](#)

Element (el arv)	Elektronkonfiguratsioon	Esitus
H(1)	$1s^1$	$\uparrow$
He(2)	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$
Li(3)	$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow\uparrow$
Be(4)	$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$
B(5)	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$
C(6)	$1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$
N(7)	$1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$
O(8)	$1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$

Kuidas kvantmehaanika seletab elementide perioodilist süsteemi?

Elementide füüsikalised ja keemilised **omadused sõltuvad elektronide arvust suurima n -ga orbitaali väliskihis**. Selles kihis on tuumast kõige kaugemal asuvad ja seega kõige nõrgemini seotud elektronid, ehk **valentselektronid**.

See arv ühtib perioodsussüsteemi **rühma** numbriga. **Kiht (n) määrab perioodi**.

Täidetud orbitaalid (õigemini nende sõlmpinnad) on sfäärilise sümmeetriaga. Ühte elektronkihti saab kuuluda maksimaalselt $2n^2$ elektroni.

Illustratsiooniks olgu juuresolevad pildid, mis näitavad orbitaalide täitumise järjekorda ka kõrgema n väärtuse jaoks kui $n=2$.

Põhimõtte on see, et

- s-orbitaalidele ($l=0$) mahub **kaks** elektroni $2x(m=0)$
- p-orbitaalidele ($l=1$) mahub **kuus** elektroni $2x(m=-1,0,1)$
- d-orbitaalidele ($l=2$) mahub **kümme** elektroni $2x(m=-2,-1,0,1,2)$.
- f-orbitaalile ($l=3$) mahub **neliteist** elektroni

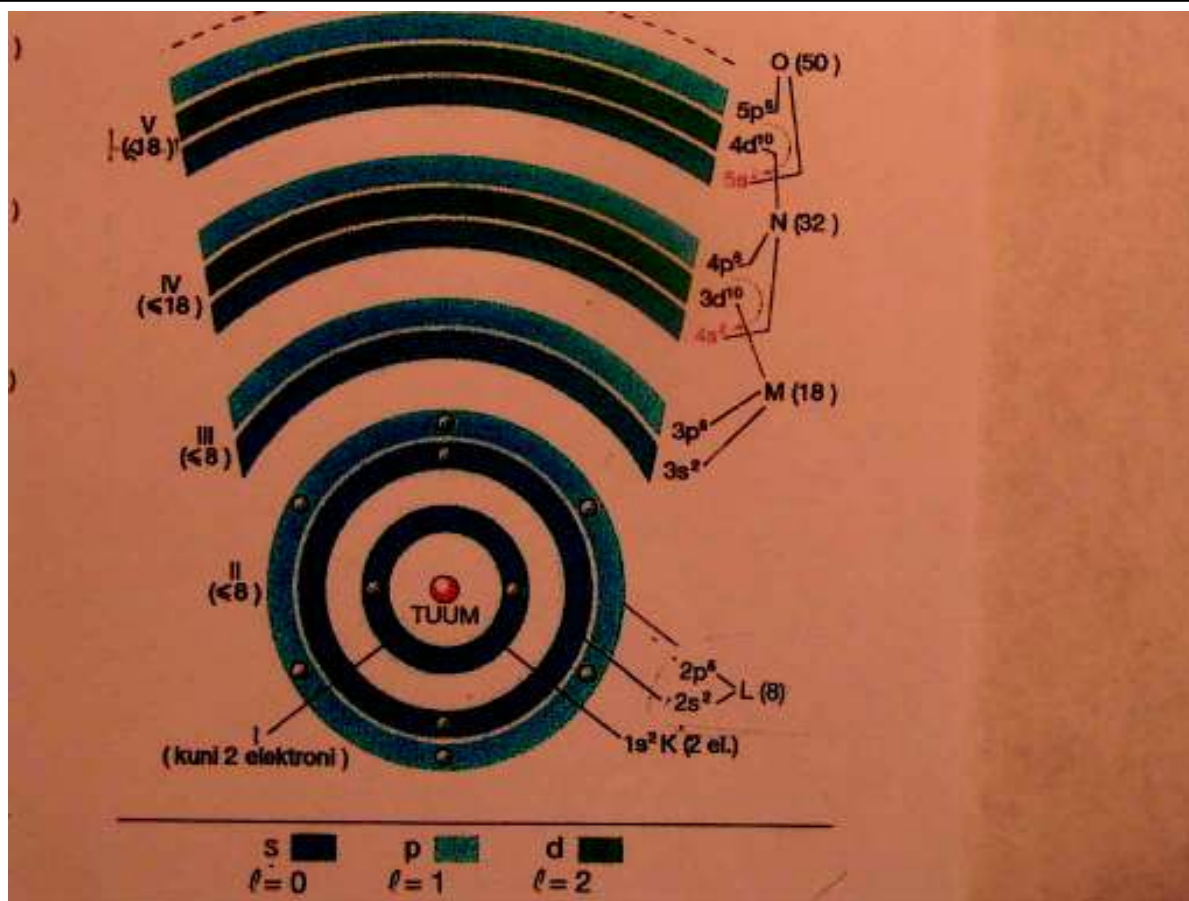
Peri- ood	I rühm	II rühm	III rühm	IV rühm	V rühm	VI rühm	VII rühm	VIII rühm
1	1 H 							2 He 
2	3 Li 	4 Be 	5 B 	6 C 	7 N 	8 O 	9 F 	10 Ne 
3	11 Na 	12 Mg 	13 Al 	14 Si 	15 P 	16 S 	17 Cl 	18 Ar 
4	19 	20 						

H. Käämbre. Füüsika XII klassile: Aatom, molekul, kristall. Koolibri 1998

Aga juba alates **neljandast perioodist** tekivad ebaregulaarsused, mis on põhjustatud sellest, et mitmeelektronsetes aatomites sõltub elektronide energia elektronidevahelise vastastikmõju tõttu samuti kvantarvust l .

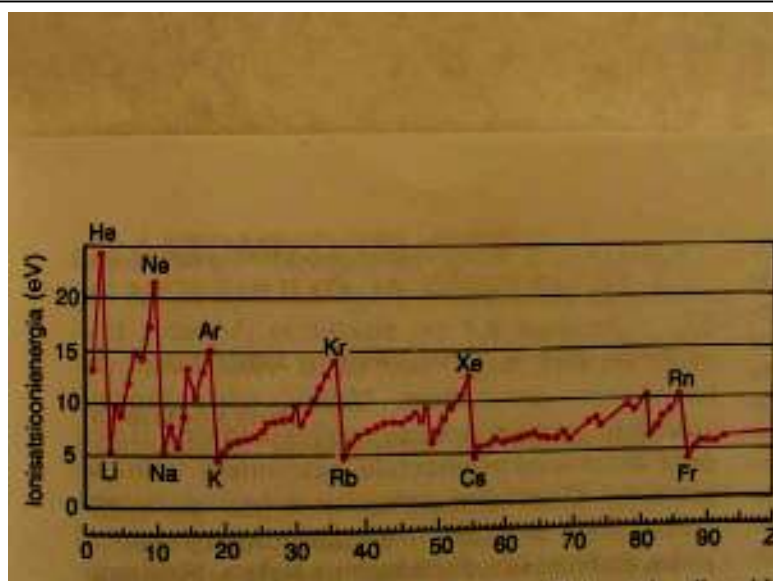
Seetõttu pärast Argooni (Ar) oleks oodata elektronide asumist 3d nivoole, kuid **K** ja **Ca** aatomites täituvad enne hoopiski 4s orbitaalid, mis asuvad energeetiliselt madalamal kui 3d orbitaalid. Alles seejärel täituvad järjekorras 3d orbitaalid, jättes 4s orbitaalile kogu aeg 2 (või üks) elektroni. Seetõttu omab terve rida aineid Sc kuni Zn –ni keemiliselt sarnaseid metallilisi omadusi ja terve see rida kannab ühist nimetust **muldmetallid**.

Samasugused ebaregulaarsused korduvad veelgi enam kõrgemate n väärtuste puhul.



H. Käämbre. Füüsika XII klassile: Aatom, molekul, kristall. Koolibri 1998

Üritame selgitada miks see nii on. p - ja d -orbitaalid omavad sõlmpindasid, mis läbivad tuuma. Sellepärast p - ja d -elektronid ei satu kunagi tuumade lähedale. See piirang vähendab elektronide käsutuses olevat vaba ruumi, elektronid tõukuvad omavahel tugevamini ja vastavad energiad tõusevad s -orbitaalide energiast kõrgemale. Teine p - ja d -elektronide energia tõusu põhjus s -orbitaalide suhtes on, et tuuma laeng on s -elektronide poolt rohkem ekraaneeritud.



Elektronstruktuuride perioodilisus põhjustab ka mitmete elementide füüsikaliste omaduste perioodilisust. Näiteks valentselektronide keskmine raadius kasvab liikudes rühmas allapoole ja kahaneb liikudes perioodis paremale. Paralleelselt sellele muutub ka väliselektronide

ionisatsioonenergia=seoseenergia sõltuvus jrk numbrist.

Bioloogias on olulised elemendid Fe, Cu, Mn, mis võivad kergesti loovutada ühe või kaks väliskihi 4s elektroni, ja millel eelmises, 3d kihis on veel vabasid orbitaale. Neid viimaseid, vabu 3d orbitaale, on loodus osanud kasutada nende aatomite sidumiseks valkudega, et neid paigutada kindlatele kohtadele ja seal fikseerida, samal ajal kui 4s kihi elektrone saab aatom loovutada või juurde võtta. Seetõttu on nimetatud metallid kõige tüüpilisemad elektroni ülekandjad, olles kinnistatud nn. tsütokroomidesse või Fe-S klastritesse (Fe) või teistesse valkstruktuuridesse (Cu, Mn).

Otsad kokku:

1. Erinevad mikrokosmoses avalduvad kvantefektid ei tohiks meid väga üllatada. Kõik antud elemendi aatomid või molekulid on ju samuti üksteisest eristamatud. Me oleme (tava)aine kvantiseerimisega juba nii harjunud, et ei pane seda isegi tähele. Nüüd aga leidsime lisaks väljade (nende energia) kvantiseerituse: kogu materia on kvantiseeritud.
2. Elementide keemilised omadused, mida süstematiseeritult esindab elementide perioodiline tabel, on määratud orbitaalide paigutusega energia järgi ja nende ruumiliste omadustega.
3. Paljuelektroniliste aatomite orbitaalid võib seostada vesiniku aatomi orbitaalidega, tuleb vaid täiendavalt arvestada elektronidevahelise tõukumisega/nende liikumise korreleeritusega.
4. s-orbitaali elektrone võib leida tuumale väga lähedal ja seetõttu on need orbitaalid eriti tundlikud tuumalaengu suhtes.
5. p- ja d-orbitaalid omavad sõlmpindasid, mis läbivad tuuma. Seepärast p- ja d-elektronid ei satu kunagi tuumade lähedale.
6. Sama grupi aatomite omaduste sarnasus põhineb valentsorbitaalide ühesugusel asustatusel ja ionisatsioonipotentsiaalide sarnasusel. Väikesed omaduste variatsioonid ühe grupi piires on seotud aatomite suuruse erinevusega.
7. Pauli tõrjutsprintsip väljendab teatud spiniga seotud interaktsiooni elektronide vahel
8. Schrödingeri mudel vs Bohri mudel:
 - Energia kvantimine on potentsiaaliaugus oleva elektroni liikumist piiravate ääretingimuste loomulik tagajärg.
 - Sobib kõikide aatomite energianivoode kirjeldamiseks, mitte ainult vesiniku aatomi puhul.
 - Elektron ei oma orbiiti ja seepärast ta ka ei kiirga. Vastuolu klassikalise elektrodünaamikaga on leidnud loomuliku lahenduse.