

11. Ukidanje orbitalne degeneracije u spektrima alkalnih atoma

11.1. Struktura ljuske

Posle spektara atoma sa jednim elektronom, sledeći najjednostavniji slučaj su spektri alkalnih atoma.

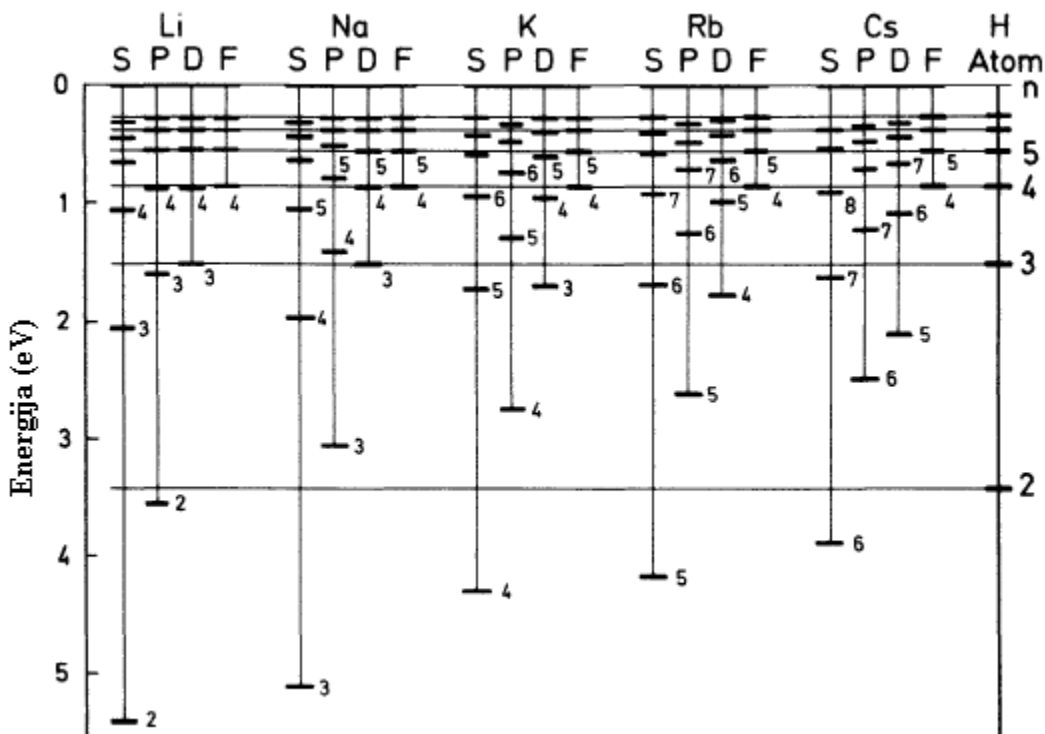
Alkalni atomi imaju slabo vezani spoljašnji elektron, takozvani valentni elektron, a svi ostali elektroni (ukupno $Z-1$) su u zatvorenim ljuskama. Šta je značenje zatvorenih ljuski, otkrićemo kasnije. U ovom momentu jedino ćemo reći da čak i kada je nekoliko elektrona vezano za jezgro, njihova individualna stanja se još uvek mogu okarakterisati sa tri kvantna broja n , l i m , ali su odgovarajuće energije jako modifikovane u odnosu na jedno elektronski problem usled interakcije između samih elektrona. Paulijev princip (Sekcija 17.2) kaže da stanje okarakterisano specifičnim vrednostima n , l i m , može biti zauzeto samo sa dva elektrona. U osnovnom stanju atoma normalno je da su stanja sa najnižom energijom zauzeta.

Tabela 11.1. Rad jonizacije elemenata sa $Z=1$ do $Z=20$. Vrednosti su date za neutralni atom, jednostruko, dvostruko i trostruko naelektrisan jon. Jonizaciona energija je uvek posebno velika za konfiguraciju plemenitih gasova (zatvorene ljuske). Ona je naročito mala ako postoji samo jedan elektron više nego konfiguracija plemenitih gasova što je indicirano boldiranjem.

Element	Rad jonizacije (eV) za prelaz od -- na --			
	Neutralni atom na jednostruku jon	Jedno do dvostruko naelektrisanje	Dvostruko do trostruko	Trostruko do četvotostruko
${}^1_1\text{H}$	13.59	–	–	–
${}^2_2\text{He}$	24.5	54.1	–	–
${}^3_3\text{Li}$	5.4	75	122	–
${}^4_4\text{Be}$	9.3	18.2	154	217
${}^5_5\text{B}$	8.3	25.1	38	259
${}^6_6\text{C}$	11.3	24.5	48	64.5
${}^7_7\text{N}$	14.6	29.6	47	77.4
${}^8_8\text{O}$	13.6	35.2	55	77.4
${}^9_9\text{F}$	17.4	34.9	62.7	87.3
${}^{10}_{10}\text{Ne}$	21.6	41.0	63.9	96.4
${}^{11}_{11}\text{Na}$	5.14	47.3	71.7	98.9
${}^{12}_{12}\text{Mg}$	7.64	15.0	80.2	109.3
${}^{13}_{13}\text{Al}$	5.97	18.8	28.5	120
${}^{14}_{14}\text{Si}$	8.15	16.4	33.5	44.9
${}^{15}_{15}\text{P}$	10.9	19.7	30.2	51.4
${}^{16}_{16}\text{S}$	10.4	23.4	35.1	47.1
${}^{17}_{17}\text{Cl}$	12.9	23.7	39.9	53.5
${}^{18}_{18}\text{Ar}$	15.8	27.5	40.7	ca. 61
${}^{19}_{19}\text{K}$	4.3	31.7	45.5	60.6
${}^{20}_{20}\text{Ca}$	6.1	11.9	51	67

Pojedinačno stanje zauzetosti energetske nivoa ili termova atoma elektronima se naziva elektronska konfiguracija atoma u tom stanju, - u ovom slučaju osnovno stanje. Zatvorena ljuska, ili konfiguracija inertnog gasa događa se kada god sledeći elektron koji se dodaje zauzima s stanje sledećeg glavnog kvantnog broja n . Nije nužno da sva stanja

koja pripadaju nižem kvantnom broju, n , budu popunjena; više o ovome će biti reči u Glavi 20. Elektroni u zatvorenoj ljusci su bliži, kao po pravilu, jezgru nego valentni elektroni, i mnogo su jače vezani. Ukupni angularni momenat zatvorene ljuske je nula. Zatvorene ljuske su sferno simetrične i stabilne su.



Slika 11.1. Uprošćeni dijagram termova atoma alkalnih metala koji pokazuje pozicije najvažnijih energetske termova. Glavni kvantni broj, n , je indiciran brojevima, drugi kvantni broj l je dat slovima, S,P,D i F. Radi poredjenja nivoi atoma H su dati desno.

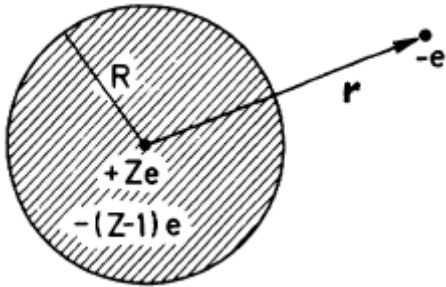
Kako se ovo zna? Prvo, iz hemije: svi alkalni atomi imaju valencu 1. Svim alkalnim metalima prethodi inertan gas u periodnom sistemu, od kojih svaki ima jedan elektron manje i ima posebno stabilne elektronske konfiguracije- zatvorene ljuske. Ovi gasovi su hemijski neaktivni. U poredjenju sa njihovim susedima, njihov jonizacioni potencijal je visok. Susedi sa nuklearnim naelektrisanjem za jedan veći, alkalni metali, imaju vrlo nizak jonizacioni potencijal. Na primer, energija jonizacije inertnog gasa helijuma je 24.46 eV. Sledeći element u periodičnoj tabeli, alkalni metal litijum, ima energiju jonizacije samo 5.40 eV. Energije jonizacija težih alkalnih metalnih atoma su čak i manje, kao što se može videti iz Tabele 11.1. Tabela takodje prikazuje da je energija jonizacije za uklanjanje drugog elektrona iz alkalnih metalni atoma vrlo velika, jer je elektronska konfiguracija jednostruko naelektrisanih pozitivnih jona zatvorena ljuska. Na slici 11.1, uprošćeni dijagram termova alkalnih metala je upoređen sa H atomom.

Poredjenje pokazuje da je u alkalnim metalima, degeneracija po l ukinuta. Stanja sa istim glavnim kvantnim brojem, n , i različitim kvantim brojem orbitalnog ugaonog momenta l , imaju različite energije. U odnosu na termove vodonikovog atoma, termovi alkalnih metala leže niže- ovo znači veću (negativno) vezivnu energiju- i ovaj pomeraj

raste sa smanjenjem l . Za veće glavne kvantne brojeve, tj. što je veći radijus orbite, termovi su samo malo različiti od termova vodonika. Elektroni sa malim l su jače vezani i njihovi termovi leže niže na dijagramu termova. Ovaj efekat postaje jači sa porastom Z i želimo da ga razumemo makar i kvalitativno.

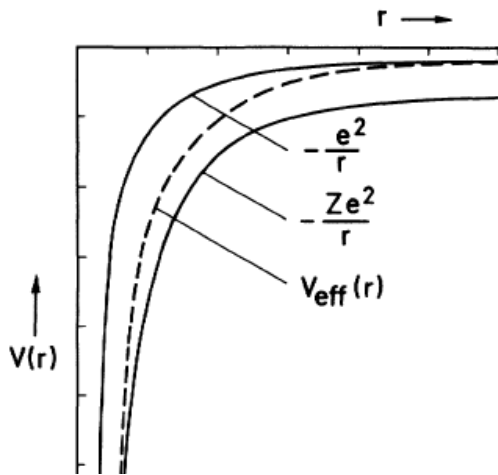
11.2. Zaklanjanje

Da bi smo razumeli dijagram termova alkalnih atoma, koristićemo sledeći model:



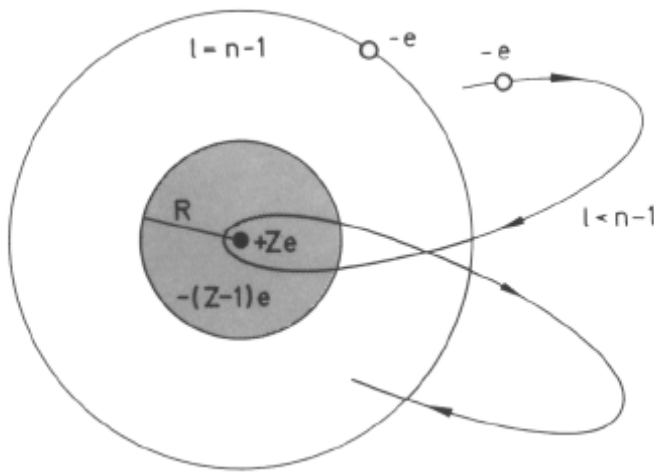
Slika 11.2. Model alkalnih atoma. S tačke gledišta valentnog elektrona nuklearno naelektrisanje $+Ze$ je zaklonjeno sa $(Z-1)$ unutrašnjih elektrona

“Valentni elektron” je lociran na relativno velikom rastojanju r od jezgra. On se kreće u elektrostatičkom polju jezgra $+eZ$, koje je najvećim delom zaklonjeno sa $(Z-1)$ elektronom. Efekat zaklanjanja unutrašnjim elektronima opisujemo pomoću efektivnog potencijala $V_{\text{eff}}(r)$. Na ovaj način se problem više tela redukuje na problem jednočestičnog sistema i možemo energetske nivoe alkalnih atoma tretirati kao termove jedno elektronskih atoma.



Slika 11.3 Efektivni potencijal $V_{\text{eff}}(r)$ alkalnih atoma. Na malom rastojanju između elektrona i jezgra, V_{eff} ima oblik nezaklonjenog nuklearnog potencijala; na velikim rastojanjima, naelektrisanje jezgra je zaklonjeno do jediničnog naelektrisanja.

Oblik efektivnog potencijala $V_{\text{eff}}(r)$ je prikazan na slici 11.3. Ako se valentni elektron kreće na većem rastojanju od jezgra, njegova potencijalna energija je $-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. Nuklearno naelektrisanje koje privlači valentni elektron je u ovom slučaju kompenzovano unutrašnjim elektronima do jediničnog naelektrisanja. Međutim, ako valentni elektron prilazi bliže jezgru, sve više oseća nezaklonjeni nuklearni potencijal. Potencijalna energija se približava $V = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. Efektivni potencijal nije više proporcionalan sa r^{-1} . Ova proporcionalnost je, kao što smo videli u Glavi 10, je odgovorna za l degeneraciju.



Slika 11.4. Promena zaklanjanja za elektrone sa raznim radijalnim gustinama verovatnoće. U Sommerfeldovom modelu intuitivno je jasno da elektroni sa “diving orbits” uranjajućim putanjama prilaze bliže jezgru i delimično su pod uticajem nezaklonjenog potencijala jezgra. Treba, međutim, imati na umu da su modernoj kvantnoj teoriji elektroni opisani kao naelektrisani oblak pre nego kao čestica na orbiti.

U Sommerfeldovoj slici, tzv. “diving” uranjajuće orbite, demonstriraju naročito jasno da elektroni sa različitim orbitalnim ugaonim momentima, tj. sa raznim oblicima orbita doživljavaju razne stepene zaklanjanja. U Glavi 10 je pokazano da gustina verovatnoće elektrona u blizini jezgra opada po redu $l=0,1,2,\dots$. elektroni u s stanju su tako pod najjačim uticajem nezaklonjenog polja jezgra. Za dati glavni kvantni broj, n , energetske termovi s elektrona su zato pomereni ka jače vezanim negativnim vrednostima u odnosu na H atom. (Slika 11.1).

11.3. Dijagram termova.

Za alkalne atome, tako dobijamo dijagram termova sličan onom na slici 11.5 za litijumov atom. Ovaj dijagram termova omogućuje klasifikaciju spektralnih linija u serije, ako se iskoriste dodatna selekciona pravila za optičke prelaze $\Delta l = \pm 1$, tj. u optičkim prelazima kvantni broj l se menja za 1. Takva selekciona pravila su detaljno tretirana u Glavi 16.

Serije u emisionom spektru neutralnih alkalnih atoma se mogu opisati nizom formula, koje su slične Balmerovim. Za energetske termove $E_{n,l}$, koji su određeni kvantnim brojevima n i l , može se definisati efektivni kvantni broj n_{eff} , te za natrijum imamo

$$E_{n,l} = -R_{Na}hc \frac{1}{n_{eff}^2} = -R_{Na}hc \left[\frac{1}{[n - \Delta(n,l)]^2} \right]$$

Ovde je množenje faktorom hc potrebno, ako se Ridbergova konstanta R_{Na} izražava u cm^{-1} , kao što je i uobičajeno. Ovde je, $n_{eff}=n-\Delta(n,l)$ glavni kvantni broj, i u principu nije celobrojan, a $\Delta(n,l)=n-n_{eff}$ je takozvani *kvantni defekt* pridružen kvantnim brojevima n i l . Empirijski određene numeričke vrednosti za kvantne defekte (vidi Tabelu 11.2) su najveće za s elektrone, opadaju povećanjem kvantnog broja orbitalnog momenta impulsa, l , i većinom su nezavisni od glavnog kvantnog broja n . Oni rastu niz kolonu alkalnih elemenata od litijuma do cezijuma, ili sa povećanjem nuklearnog naelektrisanja Z . Ovi kvantni defekti su empirijski izražaj raznih stepena zaklanjanja s , p , d i drugih elektrona, elektronima unutrašnjih ljuski.

Dekompozicija spektra natrijumovog atoma u serije, je predstavljena na slici 11.6. Slika 11.7. pokazuje prelaze u obliku Grotrianovog dijagrama. Najvažnije serije su *glavna serije*, (principal) sa prelazima od p na s elektronske termove:

$$\bar{\nu}_p = R_{Na} \left[\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0,0)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n,1)]^2} \right] \quad n \geq n_0, n_0 = 3$$

“*oštra*” serija (sharp), ili druga sekundarna serije sa prelazima sa s na p elektronske termove

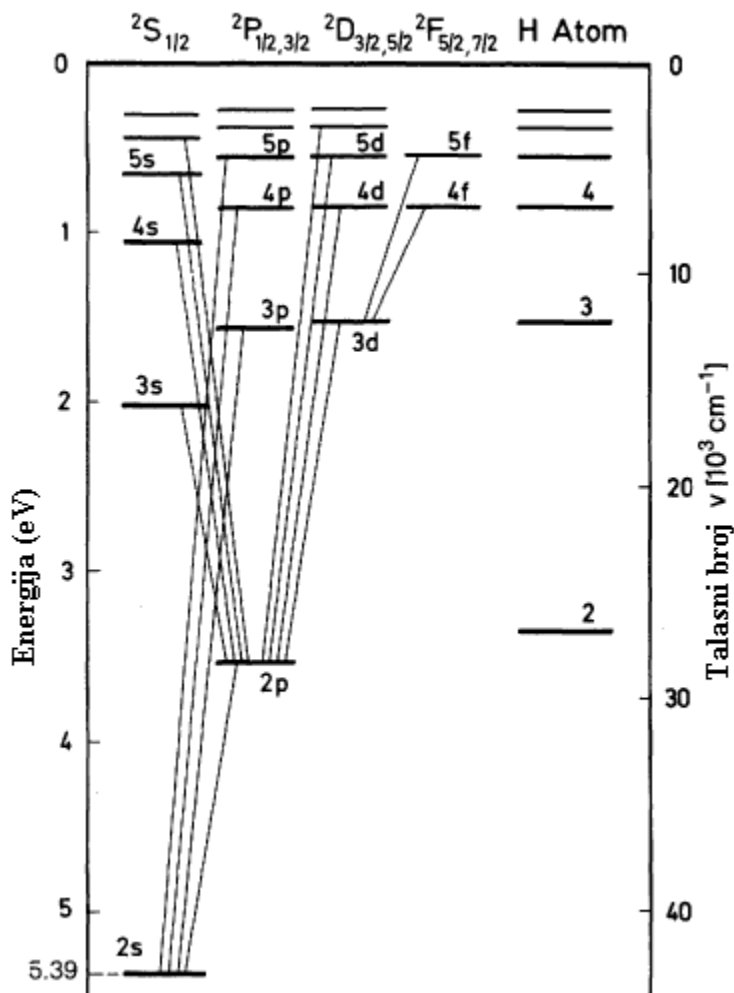
$$\bar{\nu}_s = R_{Na} \left[\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0,1)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n,0)]^2} \right] \quad n \geq n_0 + 1$$

“*difuzna*” ili prva sekundarna serija sa prelazima od d na p elektronske termove

$$\bar{\nu}_d = R_{Na} \left[\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0,1)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n,2)]^2} \right] \quad n \geq n_0$$

i Bergamova (fundamentalna) serija sa prelazima sa f na d elektronske termove

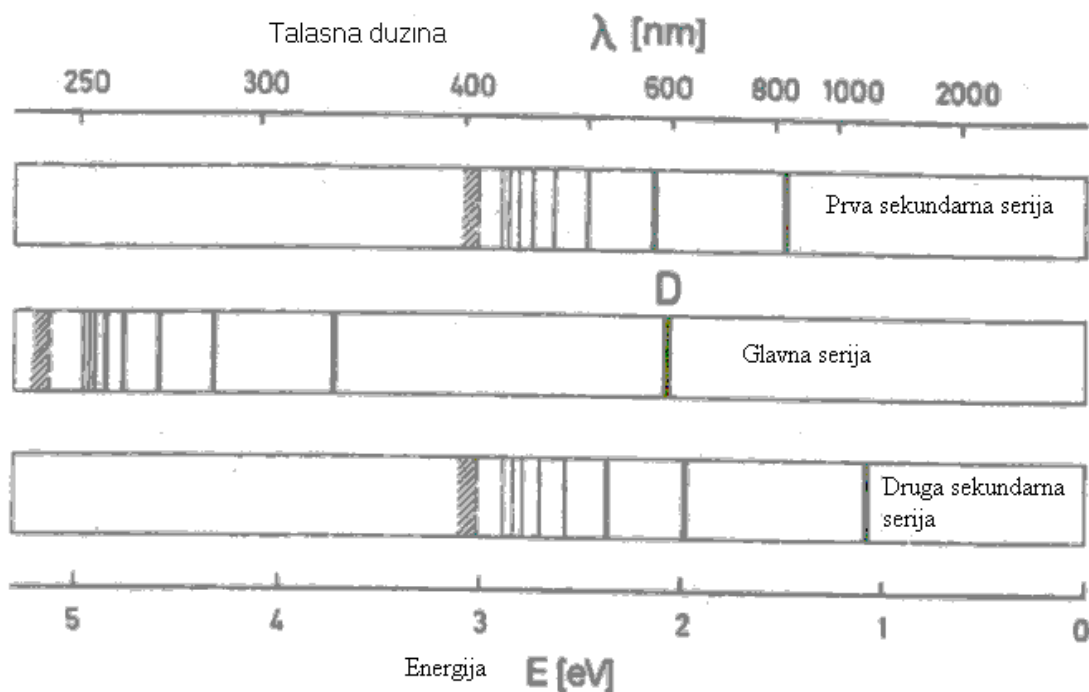
$$\bar{\nu}_f = R_{Na} \left[\frac{1}{[n_0 - \Delta(n_0,2)]^2} - \frac{1}{[n - \Delta(n,3)]^2} \right] \quad n \geq n_0 + 1$$



Slika 11.5. Dijagram termova litijumovog atoma sa najvažnijim prelazima. Ovo se naziva Grotrianov dijagram. Simboli termova iznad slike će biti objašnjeni kasnije u detalje u Glavama 12 i 17. Desno, radi poredjenja, dat je dijagram termova vodonika.

Tabela 11.2. Kvantni defekt $\Delta(n,l)$ spektra Na atoma (Iz F. Rychtmyer, E.Kennard i J. Cooper. *Introduction to modern Physics*, 6 th izdanje. McGraw Hill, New York 1969). Ovo su empirijske vrednosti.

	Term	$n = 3$	4	5	6	7	8
$l = 0$	<i>s</i>	1.373	1.357	1.352	1.349	1.348	1.351
1	<i>p</i>	0.883	0.867	0.862	0.859	0.858	0.857
2	<i>d</i>	0.010	0.011	0.013	0.011	0.009	0.013
3	<i>f</i>	-	0.000	-0.001	-0.008	-0.012	-0.015



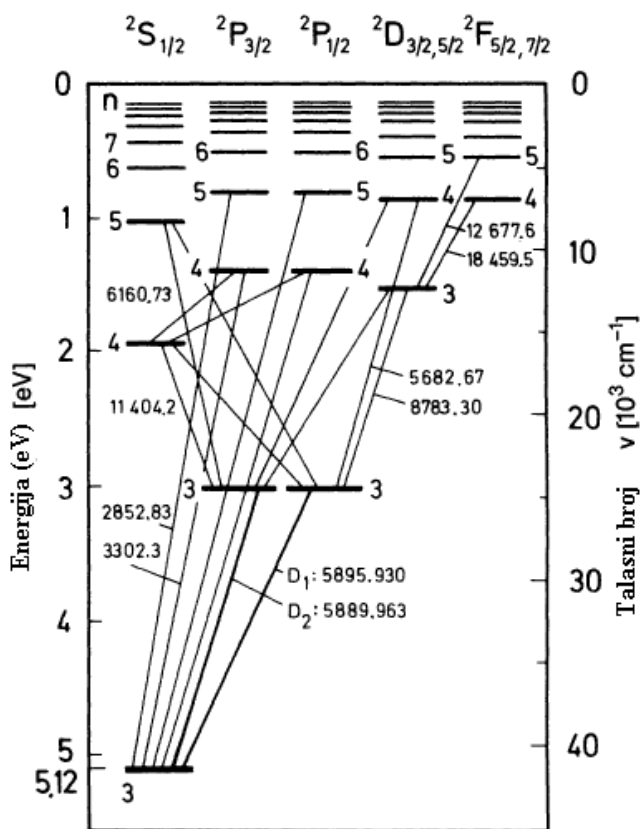
Slika 11.6. Tri spektralne serije natrijumovog atoma sa najkraćim talasnim dužinama. Emisioni spektar je kompozit ovih serija. U apsorpcionom spektru, normalno, opažaju se samo glavne serije jer je u osnovnom stanju Na atoma najviše zauzeto stanje term $3s$. Žuta boja natrijumovih lampi potiče od rezonantne linije najveće talasne dužine glavne serije, prelaz $3s \leftarrow \rightarrow 3p$. Ovo je natrijumova D linija (po terminologiji koja je zaostala iz istorijskih razloga).

R_{Na} je Ridbergova konstanta natrijumovog atoma, i n_0 je celobrojni glavni kvantni broj najnižeg stanja. Ovo je 2 za Li, 3 za Na, 4 za K, 5 za Rb i 6 za Cs. Malo ćemo preskočiti u izlaganju unapred, tvrdjenjem da sa valentnim elektronom alkalnih atoma počinje nova ljuska u svakom atomu. Glavni kvantni broj osnovnog stanja raste za jedan u svakom sledećem alkalnom elementu periodnog sistema. Imena serija i sistem indikacije elektrona sa orbitalnim ugaonim momentnom 0,1,2,3,4 su s,p,d,f,g istorijski, p je za glavnu, s za oštru, d za difuznu i f za fundamentalnu.

Pod normalnim uslovima, apsorpcionom spektroskopijom se opaža samo glavna serija, jer ako temperatura nije krajnje visoka, samo su osnovna stanja atoma dovoljno naseljena za prelaze u viša stanja. Linije glavne serije su, tako, rezonantne linije. Najpoznatija je D linija natrijuma koja odgovara prelazu $3s-3p$. Suma s termova se može označiti sa S, p termova sa P, tako da se natrijumove serije mogu pisati sa

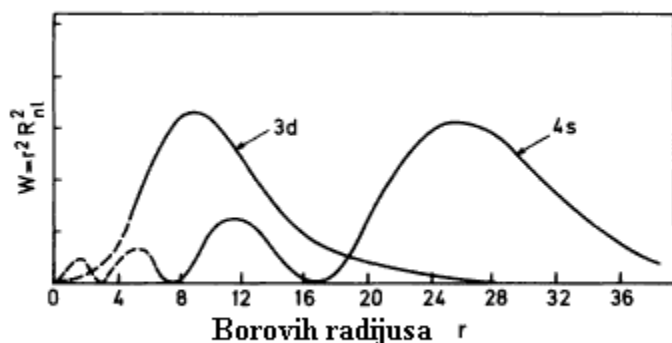
Glavne serije $3S \leftarrow \rightarrow nP$
 Sekundarne serije $3P \leftarrow \rightarrow nS$
 $3P \leftarrow \rightarrow nD$ sa $n \geq 3$

Velika slova se koriste za termove koji se primenjuju na nekoliko elektrona u atomu, i mala slova za termove pojedinačnih elektrona. U alkalnim atomima, koji imaju samo jedan valentni elektron, ove dve notacije su ekvivalentne.



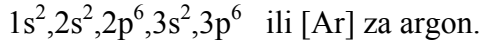
Slika 11.7. Šema termova (Grotrianov dijagram) natrijumovog atoma. Neki od prelaza sa najmanjom talasnom dužinom glavne serije, dve sekundarne serije i Bergmannove serije su uključene. Brojevi na dijagramu indiciraju talasne dužine prelaza u jedinicama Angstrom. Simboli termova su indicirani na gornjem delu slike i predstavljaju kvantne brojeve multiplicitet i ukupan ugaoni momenat. Ovo je objašnjeno u Glavama 12 i 17.

Efekat zaklanjanja unutrašnjih elektrona se kvantitativno može izračunati u atomima, ako je poznata raspodela naelektrisanja sa dovoljnom tačnošću. Kvalitativno, želimo da demonstriramo efekat nuklearnog naelektrisanja na 3d ili 4s elektron u atomima H ($Z=1$) i K ($Z=19$).



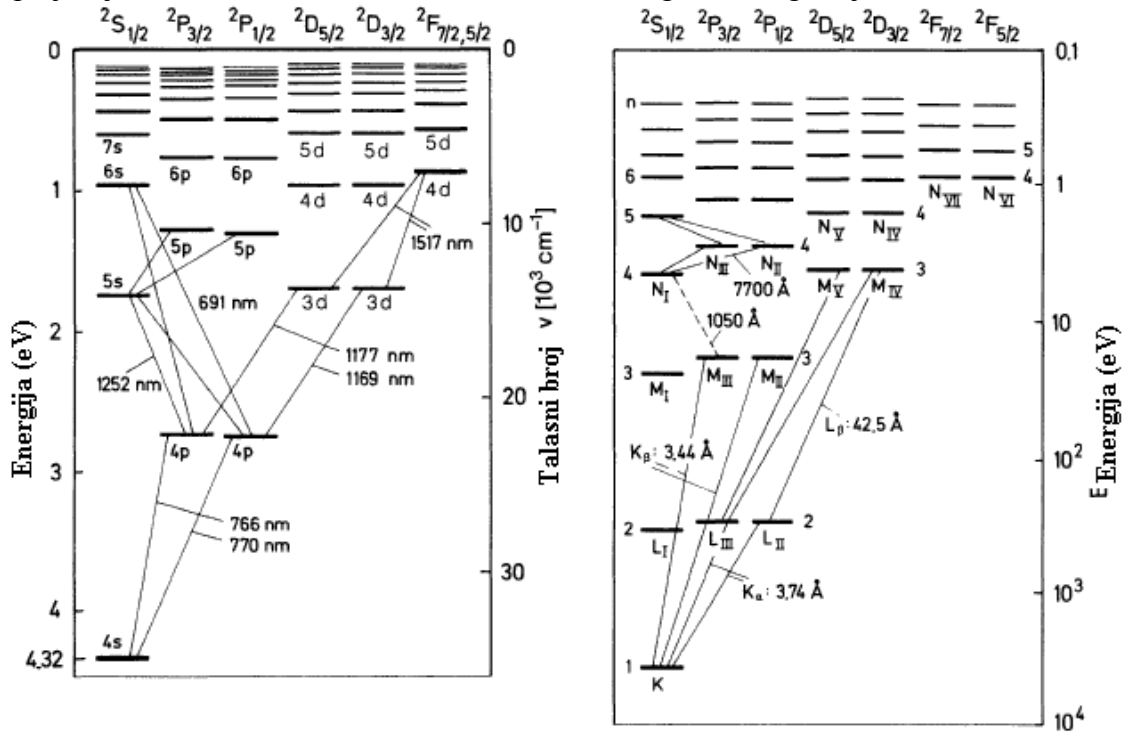
Slika 11.8. Gustina radijalne verovatnoće za 4s i 3d elektrone u H atomu. 4s elektron je, usrednjeno, dalje od jezgra, ali verovatnoća nalaženja blizu jezgra je veća nego verovatnoća nalaženja 3d elektrona na tom mestu.

U vodonikovom atomu, oblak 3d elektrona je, u srednjeno uzeto, bliži jezgru nego 4 s elektron (Slika 11.8). Zato je 3d elektron jače vezan u H atomu. Međutim, to je različito u K atomu. Konfiguracija trupa atoma, tj. konfiguracija inertnog gasa Ar, sastoji se iz dva elektrona sa $n=1$ (simbol $1s^2$), dva s elektrona sa $n=2$ (simbol $(2s^2)$), šest p-elektrona sa $n=2$ (simbol $2p^6$) dva s elektrona sa $n=3$ (simbol $3s^2$) i šest elektrona sa $n=3$ (simbol $3p^6$):



Sada je pitanje da li K atom, sa jednim elektronom više ima konfiguraciju $[\text{Ar}] 4s^1$ ili $[\text{Ar}] 3d^1$. Da li se devetnaesti elektron dodaje kao 4s ili 3d elektron.

Iz naših razmatranja H atoma, možemo da predvidimo da je konfiguracija $[\text{Ar}] 3d^1$ stabilnija. Međutim, sada se mora odrediti efekat zaklanjanja na 3d i 4s elektrone. Kako 4s elektron ima veću verovatnoću da je bliži jezgru i tako da bude nezaklonjen, znači da je 4s energetski nivo energetski nešto niži od 3d. Dvadeseti elektron je takodje s elektron; vidi tabelu 3.1. Element koji sledi iza K je kalcijum, i ima konfiguraciju $[\text{Ar}] 4s^2$. Tako, postaje jasno da zaklanjanje odlučujuće utiče na vezivnu energiju spoljašnjih elektrona, na način zavisno od orbitalnog kvantnog broja l .



Slika 11.9. Levo: Grotrianov dijagram neutralnog atoma kalijuma u vidljivoj i infracrvenoj oblasti. Prikazane su talasne dužine nekoliko prelaza (u nm). Simboli termova na gornjem delu dijagrama su objašnjeni u Sekciji 12.8 i Glavi 17. Desno: Šema termova kalijumovog atoma u infracrvenoj, vidljivoj, ultraljubičastoj i u x-zračnoj oblasti. Simboli termova na gornjem delu dijagrama su objašnjeni u Glavi 12 i Glavi 17. (Zapaziti da je energetska oblast različita na levoj i desnoj strani). X zračni spektar takodje uključuje termove sa nižim glavnim kvantnim brojevima nego vidljivi spektar. Termovi sa $n=1,2,3$ upućuju na x-zračnu oblast kao K,L,M ljske (vidi Glavu 18).

11.4. Unutrašnje ljuske

Do sada smo tretirali samo optičke spektre alkalnih atoma. Valentni elektron može samo da ima glavni kvantni broj $N \geq 2$ za Li, ≥ 3 za Na, ≥ 4 za K i dr. Stanja sa nižim glavnim kvantnim brojevima su potpuno popunjena. Prelazi u unutrašnjem delu elektronskog omotača nisu diskutovani. Međutim, oni su takodje mogući. Kako su unutrašnji elektroni mnogo jače vezani, takvi prelazi zahtevaju veće energije. Kasnije ćemo uvesti takve prelaze pri diskusiji spektara x zračenja (Glava 18).

Slika 11.9 pokazuje pored optičkih spektara valentnog elektrona K atoma, i kompletnu šemu termova. Ovo uključuje prelaze u x zračnoj oblasti spektra gde su elektroni uklonjeni iz unutrašnje ljuske i zamenjeni elektronima, koji su dalje od jezgra.

Problemi

11.1. Energetski nivoi valentnih elektrona alkalnih atoma, su u dobroj aproksimaciji dati izrazom

$$E_n = -Rhc \frac{1}{(n - \Delta(n, l))^2}$$

Ovde je $\Delta(n, l)$ kvantni defekt (koji zavisi od kvantnih brojeva n i l valentnog elektrona), Za litijum i natrijum $\Delta(n, l)$ je izmereno:

	s	p	d
Li ($Z=3$)	0.40	0.04	0.00
Na ($Z=11$)	1.37	0.88	0.01

Izračunati energije osnovnog stanja i prva dva ekscitovana stanja valentnog elektrona litijuma i natrijuma

11.2. Energija jonizacije Li atoma je 5.3913 eV i rezonantna linija ($2s \leftrightarrow 2p$) se opaža na 671 nm. Litijumova para se selektivno ekscituje tako da se pobudjuje samo 3p nivo. Koja se spektralne linije emituju ovom parom i koja su talasne dužine.

Napomena: Poni od inženice da je kvantni defekt nezavisan od glavnog kvantnog broja n .

11.3. Objasni simbole za $3^2 D \rightarrow 3^2 P$ prelaze u natrijumu. Koliko se linija otkuže spektru?