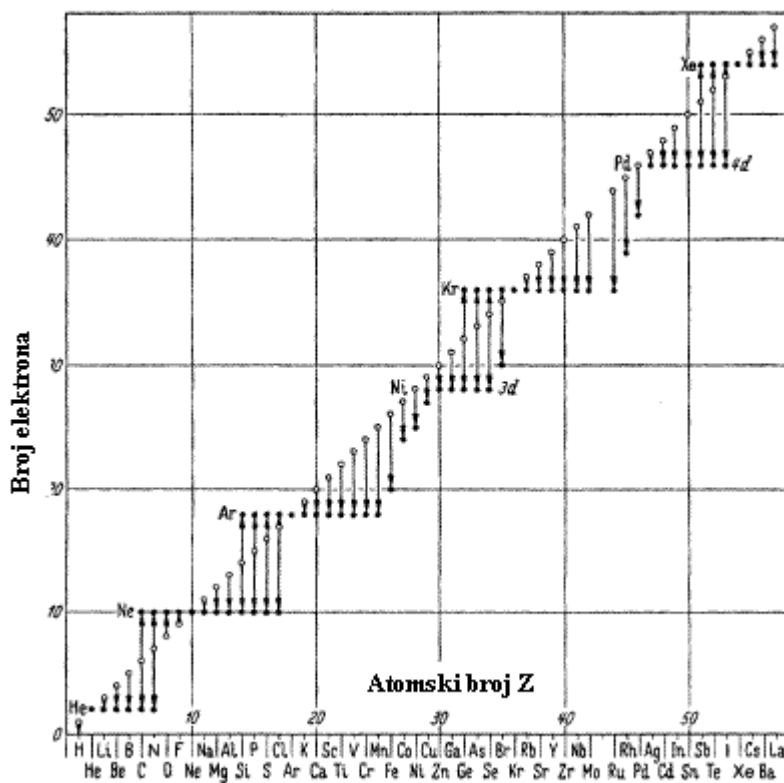


## 19. Struktura periodnog sistema. Osnovna stanja elemenata

### 19.1. Periodni sistem i struktura ljuski.

Jedan od ciljeva atomske fizike je razumevanje uredjenosti i osobina hemijskih elemenata u periodnom sistemu. Empirijski određene fizičke i hemijske osobine atoma i njihova zavisnost od atomskog broja  $Z$  traži objašnjenje na osnovu elektronske strukture atoma. Nakon prethodnih glava gde su u detalje diskutovani jednoelektronski spektri, višeelektronski spektri, i spektri unutrašnjih ljuski, sada smo u poziciji, da bar u principu, razumemo spektar bilo kog atoma u ekscitovanom stanju. Naše razumevanje ćemo proširiti u ovoj glavi.



Slika 19.1. Elektronske ljuske jona atoma, prema Kossel u 1916. Broj elektrona je predstavljen u funkciji nuklearnog naelektrisanja atoma za jone koji se najčešće stvaraju u hemijskim vezama. Elektronske ljuske se pri formiranju jona (u hemijskim vezama) osiromašuju ili pune brojem elektrona kako je indicirano strelicama na dijagramu. Sa izuzetkom nikla i paladijuma najpoželjniji broj atoma je onaj koji ima najbliži inertni gas. (Iz K.H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Atome*, Heidelberg, Taschenbucher, Vol 2, 4 to izdanje, Springer, Berlin, 1974, Fig. 61)

Pri diskusiji o alkalnim atomima i x-zračnim spektrima, sreli smo se sa važnim eksperimentalnim činjenicama koje su dovele do strukture ljuski. Poznato je da su plemeniti gasovi posebno hemijski stabilni. Štaviše, ako se elektrohemijaska valenca jona poredi sa rastojanjem odgovarajućeg neutralnog atoma do najbližeg plemenitog gasa u periodnom sistemu, nalazi se da se atomi jonizuju do takvog iznosa da joni imaju broj elektrona neutralnog plemenitog gasa. Opaženi nivoi jonizacije atoma su prikazani na

pregledan način na slici 19.1. Tako, kada se formira atom, oni elektroni koji su višak u odnosu na broj elektrona plemenitog gasa, se lako gube, ili elektroni koji su nedostajući do broja elektrona sledećeg plemenitog gasa se lako zahvataju. Razmotrimo na primer, elemente oko plemenitog gasa Ne ( $Z=10$ ). Sledeći element u periodnom sistemu je natrijum ( $Z=11$ ), koji lako gradi jednostruko naelektrisane pozitivne jone. Sledeći element magnezijum ( $Z=12$ ), gradi dvostruko naelektrisane pozitivne jone. Prethodni lakši element od neona je fluor ( $Z=9$ ) i gradi jednostuko negativne jone (zahvatanjem elektrona) i td.

Može se videti sa slike 19.1 da nikel i paladijum takodje imaju “željeni” broj elektrona, jer atomi susednih elemenata teže ovom broju pri jonizaciji. Stabilna elektronska konfiguracija nije ograničena jedino na plemenite gasove. Ovo će postati jasnije nakon diskusije Tabele 19.3.

Znamo iz spektroskopskih proučavanja atoma, diskutovanih u ranijim glavama, da su neobično stabilne elektronske konfiguracije okarakterisane potpunom kompenzacijom svih ugaonih i magnetskih momenata. Štaviše, ljuske i podljuske se pojavljuju naročito jasno u x zračnim spektrima i apsorpcionim ivicama.

Tabela 19.1. Mogući kvantni brojevi i brojevi elektrona u ljuskama sa  $n=1,2,3$

$n$	$l$	$m_l$	$m_s$	Broj elektrona	Konfiguracija	Ljuska
1	0	0	$\pm 1/2$	2	$1s^2$	<b>K ljuska</b>
2	0	0	$\pm 1/2$	1 · 2	$2s^2 p^6$	<b>L ljuska</b>
		1	$\pm 1/2$			
	1	0	$\pm 1/2$	3 · 2		
3	0	0	$\pm 1/2$	1 · 2	$3s^2 p^6 d^{10}$	<b>M ljuska</b>
		1	$\pm 1/2$			
	1	0	$\pm 1/2$	3 · 2		
		-1	$\pm 1/2$			
		2	$\pm 1/2$			
		1	$\pm 1/2$			
2	0	$\pm 1/2$	5 · 2			
	-1	$\pm 1/2$				
	2	$\pm 1/2$				

Sada se vraćamo pitanju koje su elektronske konfiguracije moguće u atomima, koje su posebno stabilne, i kako su elektroni u atomu raspoređeni prema mogućim kvantnim stanjima?

Da bi razumeli ovo potrebni su nam kvantni brojevi koji karakterišu svaki od atomskih elektrona

- glavni kvantni broj,  $n$ ,
- orbitalni kvantni broj,  $l=0,1,\dots,n-1$
- magnenti kvantni broj,  $m_l=0,\pm 1,\dots,\pm l$
- magnetni spinski kvantni broj,  $m_s=\pm 1/2$ .

Takodje je potreban i Paulijev princip. U nematematičkoj formi, on tvrdi da mogu da postoje samo ona atomska stanja u prirodi u kojima se dva elektrona razlikuju, bar za jedan od njihovih kvantnih brojeva. Ovo rezultuje u ograničavanju mogućih kombinacija kvantnih brojeva u atomskim stanjima.

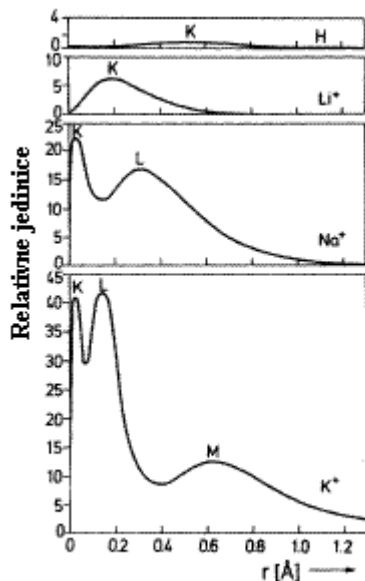
Tabela 19.2. Elektronske konfiguracije najviše zauzete ljuske plemenitih gasova. Samo helijum i neon imaju potpuno popunjene najviše ljuske. Specifična stabilnost drugih plemenitih gasova potiče od kompletne popunjenosti delova ljuski.

Najviše zauzeto stanje	Z	Element	Prvi jonizacioni potencijal (eV)
$(1s)^2$	2	He	24.58
$(2s)^2(2p)^6$	10	Ne	21.56
$(3s)^2(3p)^6$	18	Ar	15.76
$(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6$	36	Kr	14.00
$(5s)^2(4d)^{10}(5p)^6$	54	Xe	12.13
$(6s)^2(4f)^{14}(5d)^{10}(6p)^6$	86	Rn	10.75

Striktno govoreći, da bi se definisali kvantni brojevi elektrona u atomu, potrebno je rešiti Šredingerovu jednačinu za više čestični problem, tj. za sve elektrone u atomu. Problem se rešava aproksimativno koristeći Hartree-Fock ovu tehniku, koja je zasnovana na modelu nezavisnih čestica (Sekcija 19.4). Osnovna ideja je da se umesto pokušaja rešavanja interakcije N-1 elektrona sa N tim elektronom, zameni Kulonovo privlačenje jezgra za N ti elektron nekim efektivnim potencijalom. Onda se računaju svojstvene funkcije i energije N tog elektrona u ovom potencijalu. Ove jednočestične funkcije se često nazivaju u literaturi *orbitale*.

Slika 19.2 pokazuje rezultat takvih računanja, tj., strukturu ljuski vodonikovog atoma i pozitivnih jona litijuma, natrijuma i kalijuma. Kako slika pokazuje, ljuske se preklapaju i nemaju jednostavno geometrijsko značenje. Kako raste naelektrisanje jezgra, one su povučene sve bliže jezgru. Drugi primer izračunatih raspodela elektronske gustine je diskutovan na slici 11.8.

U odsustvu spoljašnjeg magnetskog polja, čini se da magnetni kvantni brojevi gube svaki smisao (i da su stanja degenerisana). Da bi se primenio Paulijev princip na atomske termove u takvim slučajevima, koristimo Ehrenfestov princip adiabatske invarijante, koji tvrdi da, ako se parametar menja kontinualno, stanje atoma se takodje menja kontinualno na jedinstveno odredjeni način. U ovom slučaju, ovo znači da se stanje atoma bez prisustva magnetnog polja mora izvesti iz podataka u prisustvu jakog polja- kada je LS sprezanje i m degeneracija ukinuto, - na jedinstveno odredjeni način kada se polje lagano gasi tj. smanjuje na nulu.



Slika 19.2 Radijalna raspodela gustine elektrona u atomu vodonika i jednostruko pozitivno naelektrisanim jonima litijuma, natrijuma i kalijuma. Zapaža se kako se K ljuska elektrona pomera sve bliže jezgru sa porastom naelektrisanja jezgra.

Koristeći Paulijev princip, relativno je lako brojati maksimalni broj elektrona sa datim glavnim kvantnim brojem  $n$ , koji se mogu naći u atomu.

-Za datu vrednost glavnog kvantnog broja  $n$ , ima  $n$  različitih vrednosti kvantnog broja orbitalnog momenta impulsa  $l$ .

Za svaku vrednost,  $l$  ima  $2l+1$  raznih vrednosti magnetnog kvantnog broja  $m_l$ .

Za svaki par brojeva  $l$  i  $m_l$  ima dve različite vrednosti spinskog kvantnog broja  $m_s$ .

Tako svakom paru brojeva  $n$  i  $l$  odgovara  $2(2l+1)$  elektrona.

Maksimalni broj elektrona u ljusci sa glavnim kvantnim brojem  $n$  je onda

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (19.1)$$

Tabela 19.1 daje moguće kombinacije kvantnih brojeva za  $n=1,2$  i  $3$ .

Ako se ljuska definiše kao grupa elektrona sa istim glavnim kvantnim brojem  $n$ , onda su atomi sa potpuno zatvorenim ljuskama helijum ( $n=1$ ), neon ( $n=2$ ), nikl ( $n=3$ ,  $Z=28$ ) i neodijum ( $n=4$ ,  $Z=60$ ). Nikl i neodijum nisu niti plemeniti gasovi, niti su hemijski neaktivni. Jednostavna veza zatvorene ljuske sa konfiguracijom plemenitih gasova "pada" za više kvantne brojeve. U atomu He, K ljuska je potpuno zauzeta; u Ne, K i L ljuske su zauzete; u Ar takodje s i p podljuske M ljuske.

Zapaža se da delimično popunjavanje ljuske, pri čemu su potpuno zauzeta stanja sa istim  $l$  za dato  $n$ , dovodi do naročito stabilnih elektronskih konfiguracija. Ovo se shvata u svetlu činjenice da čak i za potpuno popunjene delove ljuske, ugaoni momenat i magnetni momenti se sumiraju do nule tako da je atom sferno simetričan. U suštini ovo je slučaj sa trećim plemenitim gasom, argonom, koji ima elektronsku konfiguraciju  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . Drugim rečima, svi s i p elektroni su prisutni u trećoj ljusci, ali nema d elektrona. Slučajevi plemenitih gasova kriptona i xenona su slični, što je pokazano u Tabeli 19.2.

U svakoj potpuno ili delimično popunjenoj ljusci može se smestiti izvestan najveći broj elektrona, i sada možemo da tretiramo konfiguracije svih atoma u periodnom sistemu. Tabele 19.3a i b pokazuju sve elemente sa njihovim elektronskim konfiguracijama. Kompletno popunjene ljuske ili podljuske su osenčene. Tabela takodje pokazuje prvu jonizacionu energiju svakog elementa.

Povećanjem atomskog broja  $Z$ , dodatni elektroni popunjavaju slobodne ljuske i podljuske. Red ovog popunjavanja zavisi od vezivnih energija: posebno za teške atome red popunjavanja nije jednostavno praćenje numeričkog reda. Prvo odstupanje se nalazi za  $K$  atom. Ovde se prvo popunjava  $4s$  podljuska pre  $3d$ . Uporedi takodje sa sekcijom 11.3.

Energija interakcije elektrona sa jezgrom i izmedju sebe, koja igra ključnu ulogu u odredjivaju položaja podljuski i na taj način na strukturu Periodnog sistema, je kod lakih elemenata uglavnom čista elektrostatička interakcija i zavisi od ekraniranja nuklearnog naelektrisanja drugim elektronima. Povećanjem atomskog broja, magnetna interakcija, specifično spin-orbit interakcija postaje uporediva, i za najteže elemente konačno odredjuje elektronska stanja.

Slika 19.3 ponovo sumira energetska stanja podljuski za sukcesivno dodate elektrone. Karakteristično je da se na izvesnim energijama, nalazi veliki rascep izmedju energetskih nivoa. Ovo označava posebno stabilne konfiguracije, na primer plemenite gasove.

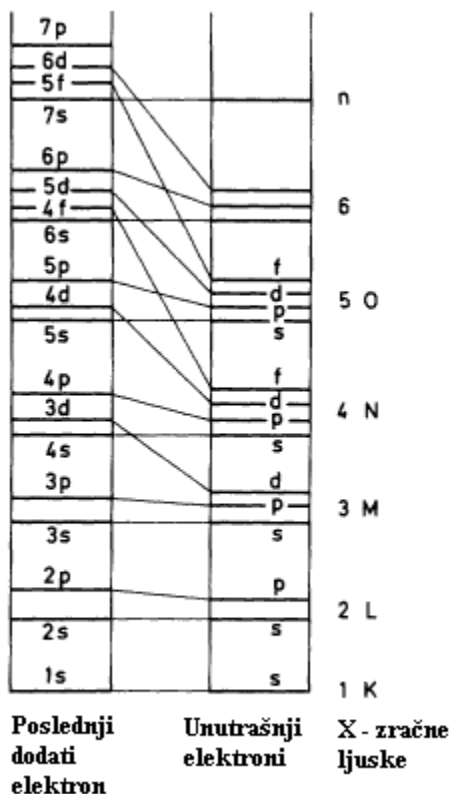
Struktura ljuski koja je ovde opisana, i koja je važna za razumevanje strukture Periodnog sistema, je – ponovo to ističemo- u vezi sa poslednjim dodatim elektronom atomu. Kada, inicijalno spoljašnji elektroni postanu unutrašnji, oni postaju sve više i više subjekt efektivnog potencijala ostalih elektrona i uredjenje njihovih energetskih nivoa se menja. Ovo se ilustruje na slici 19.3. Uredjenje elektronskih podnivoa postaje jedino funkcija glavnog kvantnog broja,  $n$ . Ova struktura ljuski, odredjena samo sa  $n$ , je već tretirana u spektrima  $x$  zračenja. Takodje se može proučavati fotoelektronskom spektroskopijom. Kako je diskutovano u sekciji 18.8 ovo je tehnika za kvantitativno proučavanje energije veze unutrašnjih (i spoljašnjih) elektrona u atomima.

Zauzeće ljuski i podljuski je odgovorno za fizičke i hemijske osobine atoma. Alkalni atomi,  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  i  $Fr$  imaju jedan elektron u novo započetoj ljuski, tj. u  $L$  ljusci,  $M$  ljusci,  $4s$  podljusci  $N$  ljuske i td. Oni se zato lako jonizuju- oni imaju nizak jonizacioni potencijal – i hemijski su jednovalentni. Halogeni atomi,  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  i  $I$  su takodje jednovalentni: ovde, samo jedan elektron nedostaje da se popuni spoljašnja  $p$  podljuska u  $L$ ,  $M$ ,  $N$  i  $O$  ljuskama. Kao rezultat, ovi elementi imaju veliki elektronski afinitet; ovo znači da se elektronska šupljina može popuniti lako kao rezultat neke hemijske reakcije.

Promena energetskog uredjenja podljuski je naročito uočljiva u slučaju prelaznih elemenata i retkih zemalja. Elementi prve prelazne serije od  $Sc$  do  $Ni$  imaju svoje karakteristične osobine, kao što su boja i paramagnetizam koja potiče od delimično popunjene  $3d$  ljuske. Njihova hemijska valenca je odredjena spoljašnjim valentnim elektronima. Kako su oni bliski sa  $3d$  elektronima mogu se lako izmeniti izmedju ljuski, dajući prelaznim elementima mnoštvo različitih valenci.

Slična slika se nalazi i za drugu prelaznu seriju ili  $4d$  prelazne elemente,  $_{39}Y$  do  $_{46}Pd$ , kao i za  $4f$  prelazne elemente, lantanide ili retke zemlje,  $_{57}La$  do  $_{70}Yb$  gde se  $4f$

podljuska popunjuje nakon popunjavanja 6s podljuske; za 5d elemente,  $_{71}\text{Lu}$  do  $_{78}\text{Pt}$ ; i za 5f elemente, (aktinide)  $_{91}\text{Pa}$  do  $_{103}\text{Lr}$ .



Slika 19.3. Struktura nivoa energije atoma i njihov red, za poslednji dodat elektron i za unutrašnje elektrone. Posebno su stabilne konfiguracije u kojima postoji veliki energetski procep do sledećeg energetskog nivoa.

Retke zemlje su najimpresivniji primer specijalnih osobina atoma u kome se energetski viša ali prostorno bliža ljuska prva popunjava. Hemijski, one su sve vrlo slični, jer su njihove valentne konfiguracije u 5s (i 5d) faktički vrlo slične. Njihova boja i paramagnetizam rezultuju od njihovih 4f elektrona. Zaklanjanje 4f ljuske spoljašnjim 6s elektronima je takodje razlog što optički spektri retkih elemenata pokazuju oštre ivice, čak i kada su u čvrstom stanju. Atomi retkih zemalja ili joni u čvrstim telima su zato naročito pogodni za lasere. Neodijum se uglavnom koristi za ove svrhe.

Paladijum sa  $Z=46$ , je takodje vrlo interesantan; on ima potpuno zatvorenu podljusku. Činjenica da to nije plemeniti gas postaje razumljiva kada se razmotri prethodni element, rodijum. 5s elektron koji je još uvek prisutan u Rh se prebacuje u 4d ljusku u Pd; samo mala količina energije je potrebna da ga ponovo vrati u 5s ljusku. Iz tog razloga nije hemijski neaktivan i nije plemeniti gas, iako se može smatrati plemenitim metalom.

Tabela 19.3.a. Periodni sistem sa elektronskim konfiguracijama, termovima osnovnih stanja i jonizacione energije. Osenčene su popunjene luske i podljuske.

Atomic number Z	Element	Shells	Shells					LS configuration of the ground state	First ionisation potential [eV]						
			K	L	M	N	O								
			n=1 s	n=2 s p	n=3 s p d	n=4 s p d	n=5 s p								
1	Hydrogen	H	1					$2S_{1/2}$	13.60						
2	Helium	He	2					$1S_0$	24.58						
3	Lithium	Li	2	1				$2S_{1/2}$	5.39						
4	Beryllium	Be	2	2				$1S_0$	9.32						
5	Boron	B	2	2	1			$2P_{1/2}$	8.30						
6	Carbon	C	2	2	2			$3P_0$	11.26						
7	Nitrogen	N	2	2	3			$4S_{3/2}$	14.54						
8	Oxygen	O	2	2	4			$3P_2$	13.61						
9	Fluorine	F	2	2	5			$2P_{3/2}$	17.42						
10	Neon	Ne	2	2	6			$1S_0$	21.56						
11	Sodium	Na	2	2	6	1		$2S_{1/2}$	5.14						
12	Magnesium	Mg	2	2	6	2		$1S_0$	7.64						
13	Aluminium	Al	2	2	6	2	1	$2P_{1/2}$	5.98						
14	Silicon	Si	2	2	6	2	2	$3P_0$	8.15						
15	Phosphorous	P	2	2	6	2	3	$4S_{3/2}$	10.55						
16	Sulphur	S	2	2	6	2	4	$3P_2$	10.36						
17	Chlorine	Cl	2	2	6	2	5	$2P_{3/2}$	13.01						
18	Argon	Ar	2	2	6	2	6	$1S_0$	15.76						
19	Potassium	K	2	2	6	2	6	$2S_{1/2}$	4.34						
20	Calcium	Ca	2	2	6	2	6	$1S_0$	6.11						
21	Scandium	Sc	2	2	6	2	6	$1$	$2D_{3/2}$	6.56					
22	Titanium	Ti	2	2	6	2	6	$2$	$3F_2$	6.83					
23	Vanadium	V	2	2	6	2	6	$3$	$4F_{3/2}$	6.74					
24	Chromium	Cr	2	2	6	2	6	$5$	$7S_3$	6.76					
25	Manganese	Mn	2	2	6	2	6	$5$	$6S_{5/2}$	7.43					
26	Iron	Fe	2	2	6	2	6	$6$	$5D_4$	7.90					
27	Cobalt	Co	2	2	6	2	6	$7$	$4F_{9/2}$	7.86					
28	Nickel	Ni	2	2	6	2	6	$8$	$3F_4$	7.63					
29	Copper	Cu	2	2	6	2	6	$10$	$2S_{1/2}$	7.72					
30	Zinc	Zn	2	2	6	2	6	$10$	$1S_0$	9.39					
31	Gallium	Ga	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$2P_{1/2}$	6.00				
32	Germanium	Ge	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$3P_0$	7.88				
33	Arsenic	As	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$4S_{3/2}$	9.81				
34	Selenium	Se	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$3P_2$	9.75				
35	Bromine	Br	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$2P_{3/2}$	11.84				
36	Krypton	Kr	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$1S_0$	14.00				
37	Rubidium	Rb	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$2S_{1/2}$	4.18				
38	Strontium	Sr	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$1S_0$	5.69				
39	Yttrium	Y	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$1$	$2D_{3/2}$	6.38			
40	Zirconium	Zr	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$2$	$3F_2$	6.84			
41	Niobium	Nb	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$4D_{1/2}$	6.88			
42	Molybdénium	Mo	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$5$	$7S_3$	7.13		
43	Technetium	Tc	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$6$	$6D_{9/2}$	7.23		
44	Ruthenium	Ru	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$7$	$5F_5$	7.37		
45	Rhodium	Rh	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$8$	$4F_{9/2}$	7.46		
46	Palladium	Pd	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$1S_0$	8.33		
47	Silver	Ag	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$1$	$2S_{1/2}$	7.57	
48	Cadmium	Cd	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$1S_0$	8.99	
49	Indium	In	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$1$	$2P_{1/2}$	5.79
50	Tin	Sn	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$2$	$3P_0$	7.33
51	Antimony	Sb	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$3$	$4S_{3/2}$	8.64
52	Tellurium	Te	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$4$	$3P_2$	9.01
53	Iodine	I	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$5$	$2P_{3/2}$	10.44
54	Xenon	Xe	2	2	6	2	6	$10$	$2$	$6$	$10$	$2$	$6$	$1S_0$	12.13

Tabela 19.3.b. Periodni sistem sa elektronskim konfiguracijama, termovima osnovnih stanja i jonizacione energije. Osenčene su popunjene luske i podljuske. Podljuske, 5g, i 6f, 6g, 6h nisu prikazane, jer nema atoma koji bi imali elektrone u ovim ljuskama u osnovnom stanju. Transuranski elementi sa atomskim brojevima od 106 do 118 koji su nedavno veštački proizvedeni takodje nisu prikazani.

Atomic number Z	Element	Shells	Shells												LS configuration of the ground state	First ionisation potential [eV]
			N n=4			O n=5			P n=6			Q n=7				
			s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s		
55	Cesium	Cs	2	6	10		2	6					1	$^2S_{1/2}$	3.89	
56	Barium	Ba	2	6	10		2	6					2	$^1S_0$	5.21	
57	Lanthanum	La	2	6	10		2	6	1				2	$^2D_{3/2}$	5.61	
58	Cerium	Ce	2	6	10	2	2	6					2	$^3H_4$	5.6	
59	Praseodymium	Pr	2	6	10	3	2	6					2	$^4I_{9/2}$	5.46	
60	Neodymium	Nd	2	6	10	4	2	6					2	$^5I_4$	5.51	
61	Promethium	Pm	2	6	10	5	2	6					2	$^6H_{5/2}$		
62	Samarium	Sm	2	6	10	6	2	6					2	$^7F_0$	5.6	
63	Europium	Eu	2	6	10	7	2	6					2	$^8S_{7/2}$	5.67	
64	Gadolinium	Gd	2	6	10	7	2	6	1				2	$^9D_2$	6.16	
65	Terbium	Tb	2	6	10	9	2	6					2	—	5.98	
66	Dysprosium	Dy	2	6	10	10	2	6					2	$^5I_8$	6.8	
67	Holmium	Ho	2	6	10	11	2	6					2	$^4I_{15/2}$		
68	Erbium	Er	2	6	10	12	2	6					2	$^3H_6$	6.08	
69	Thulium	Tm	2	6	10	13	2	6					2	$^2F_{7/2}$	5.81	
70	Ytterbium	Yb	2	6	10	14	2	6					2	$^1S_0$	6.22	
71	Lutetium	Lu	2	6	10	14	2	6	1				2	$^2D_{3/2}$	6.15	
72	Hafnium	Hf	2	6	10	14	2	6	2				2	$^3F_2$	5.5	
73	Tantalum	Ta	2	6	10	14	2	6	3				2	$^4F_{3/2}$	7.7	
74	Tungsten	W	2	6	10	14	2	6	4				2	$^5D_0$	7.98	
75	Rhenium	Re	2	6	10	14	2	6	5				2	$^6S_{5/2}$	7.87	
76	Osmium	Os	2	6	10	14	2	6	6				2	$^5D_4$	8.7	
77	Iridium	Ir	2	6	10	14	2	6	9					$^2D_{5/2}$	9.2	
78	Platinum	Pt	2	6	10	14	2	6	9				1	$^3D_3$	9.0	
79	Gold	Au	2	6	10	14	2	6	10				1	$^2S_{1/2}$	9.22	
80	Mercury	Hg	2	6	10	14	2	6	10				2	$^1S_0$	10.43	
81	Thallium	Tl	2	6	10	14	2	6	10				2	$^2P_{1/2}$	6.11	
82	Lead	Pb	2	6	10	14	2	6	10				2	$^3P_0$	7.42	
83	Bismuth	Bi	2	6	10	14	2	6	10				2	$^4S_{3/2}$	7.29	
84	Polonium	Po	2	6	10	14	2	6	10				2	$^3P_2$	8.43	
85	Astatine	At	2	6	10	14	2	6	10				2	5	9.5	
86	Radon	Rn	2	6	10	14	2	6	10				2	$^1S_0$	10.75	
87	Francium	Fr	2	6	10	14	2	6	10				2	6	1	4
88	Radium	Ra	2	6	10	14	2	6	10				2	6	2	5.28
89	Actinium	Ac	2	6	10	14	2	6	10				2	6	1	2
90	Thorium	Th	2	6	10	14	2	6	10				2	6	2	2
91	Protactinium	Pa	2	6	10	14	2	6	10	2			2	6	1	2
92	Uranium	U	2	6	10	14	2	6	10	3			2	6	1	2
93	Neptunium	Np	2	6	10	14	2	6	10	4			2	6	1	2
94	Plutonium	Pu	2	6	10	14	2	6	10	6			2	6	2	2
95	Americium	Am	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6	2	2
96	Curium	Cm	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6	1	2
97	Berkelium	Bk	2	6	10	14	2	6	10	8			2	6	1	2
98	Californium	Cf	2	6	10	14	2	6	10	10			2	6	2	2
99	Einsteinium	Es	2	6	10	14	2	6	10	11			2	6	2	2
100	Fermium	Fm	2	6	10	14	2	6	10	12			2	6	2	2
101	Mendelevium	Md	2	6	10	14	2	6	10	13			2	6	2	2
102	Nobelium	No	2	6	10	14	2	6	10	14			2	6	2	2
103	Lawrencium	Lr	2	6	10	14	2	6	10	14			2	6	1	2
104	Rutherfordium	Rf	2	6	10	14	2	6	10	14			2	6	2	2
105	Dubnium	Db	2	6	10	14	2	6	10	14			2	6	3	2



## 19.2. Od elektronske konfiguracije do šeme atomskih termova. Osnovna stanja atoma

Sada smo se upoznali sa elektronskim konfiguracijama atoma, za koje su odgovorni kvantni brojevi  $n$  i  $l$ . Preostaje diskusija o energetskom uredjenju stanja sa raznim vrednostima  $m_l$  i  $m_s$  i kombinacije ugaonih momenata pojedinih elektrona u gradnji ugaonog momenta atoma. Slika 19.4 pokazuje osnovna stanja i elektronske konfiguracije prvih 11 elemenata. Za berilijum u ugljenik takodje su data najniža pobudjena stanja.

Vodonik i helijum u osnovnim stanjima  $^2S_{1/2}$  i  $^1S_0$  su detaljno diskutovani ranije. Druga ljuska počinje u litijumu sa 2s elektronom. Berilijum, sa zatvorenom 2s podljuskom, ima  $^1S_0$  osnovno stanje. Lako se može pobuditi u 2p konfiguraciju, koja je energetski vrlo blizu osnovnom stanju. Popunjavanje 2p konfiguracije počinje sa borom; iz njegovog spektra jasno je da ovaj element ima  $^2P_{1/2}$  osnovno stanje, tj. da su njegov orbitalni i spinski momenti suprotno orijentisani. Spektar ugljenika indicira da su spinovi njegova 2p elektrona paralelni, tako da je osnovno stanje  $^3P_0$ . Pobudjeno stanje  $C^*$  pokazano na slici 19.4 gde je jedan u 2s i tri 2p stanjima, je odgovorno za valencu 4 koju ugljenik ima u organskoj hemiji. Četiri elektrona u drugoj ljusci se kupluju u ovom stanju tako da su energetski ekvivalentni. Ovo dovodi do onog što se zove  $sp^3$  hibridizacija (sekcija 23.7) koja efektivno određuje karakter hemijskog vezivanja.

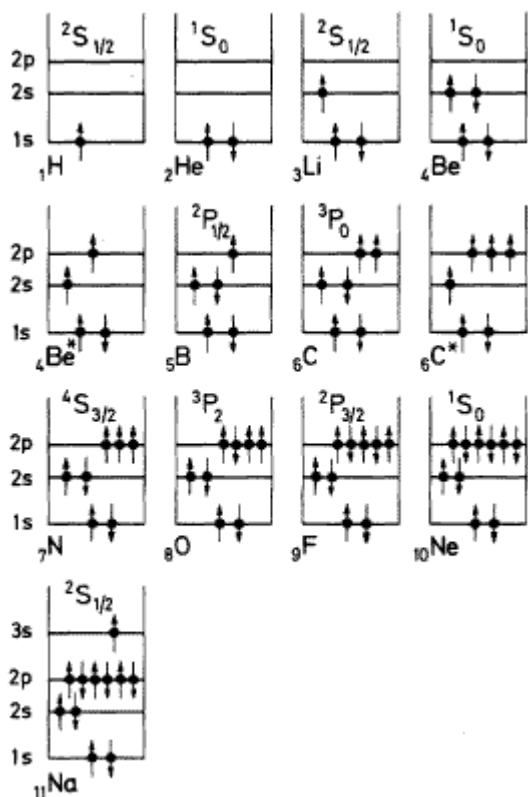
Pogledajmo sada azot, tri p elektrona imaju paralelne spinove, tako da grade  $^4S_{3/2}$  osnovno stanje. Saturacija spina p elektrona počinje sa kiseonikom. Fluoru nedostaje samo jedan elektron u p podljusci. U neonu, osnovno stanje plemenitih gasova  $^1S_0$  je ponovo postignuto. Popunjavanje M ljuske, sa  $n=3$  počinje sa alkalnim atomom natrijuma.

Pored Paulijevog principa, postoji još nekoliko pravila koja određuju energetsko uredjenje elektrona u podljuskama. U LS sprezanju u lakim atomima ugaoni momentat u osnovnom stanju je određen Hundovim pravilima. Ona glase:

1) Potpuno popunjene ljuske ne doprinose ugaonim momentima  $L$  i  $S$ . Ovo je već ranije pokazano.

2) Elektroni koji imaju isto  $l$ , a koji su podeljeni medju raznim  $m_l$  podljuskama, se nazivaju ekvivalentni elektroni- smešteni su na takav način da je rezultujući spin maksimiziran. Stanja sa najvišim multipletom, tako leže najniže, tj. tripletna stanja su niža od singletnih. Ovo je posledica Paulijevog principa, koji zahteva da je ukupna talasna funkcija antisimetrična (vidi sekciju 19.4 gde je ovo diskutovano u detalje). Viši multiplet znači više paralelnih spinova koji su onda simetričniji. Medjutim, njihova talasna funkcija mora biti antisimetrična. Kao rezultat, njihova vezivna energija se maksimizira, jer je medjusobno Kulonovo odbijanje elektrona najniže za antisimetrične prostorne funkcije.

Razmotrimo sada kao primer atom azota u osnovnom stanju. Azot ima tri elektrona u spoljašnjoj podljusci. Zato ima dubletni i kvartetni sistem, tj.  $S=1/2$  i  $S=3/2$  (Sl. 17.4). Moguće kombinacije kvantnih brojeva  $m_l$  za tri p elektrona konfiguracije  $1s^2 2s^2 2p^3$  stanje može biti  $^2P$ ,  $^2D$  ili  $^4S$ . Od ovih, najnižu energiju ima  $^4S$  jer ima najveći multiplet. Druga dva stanja su na nešto većoj energiji u dubletnom delu šeme azotovoih termova. (Slika 17.4).



Slika 19.4. Elektronske konfiguracije i uređenje elektronskih spinova u osnovnim stanjima atoma od H do Na. Najniže eiscitovan stanje je takodje dato za berilijum i ugljenik.

3) Kada se dostigne najveća vrednost kvantnog broja S, Paulijev princip zahteva da se elektroni raspodele medju podstanjima  $m_l$  na takav način da se  $L_z = \sum m_l \hbar = m_L \hbar$  maksimizira. Rezultujući kvantni broj ugaonog momenta L je onda jednak  $|m_L|$ . Za dati multiplet S, viša vrednost L daje stanje niže energije.

4) Konačno, kada se uzme u obzir spin orbit sprezanje, termovi sa najmanjim kvantnim brojevima J imaju najnižu energiju u “normalnim” multipletima, ali u suprotnom slučaju je obrnuto. “Normalni” znači da su podljuske manje od pola popunjene.

Ovo pravilo je posledica računanja fine strukture koje je ranije sprovedeno za jedno elektronski atom (Sekcija 12.8). Kako negativno naelektrisanje rotira oko pozitivnog jezgra, orbitalno magnetno polje u položaju elektrona je usmereno tako da antiparalelnoj orijentaciji **L** i **S** odgovara minimum energije. Ako je ljuska popunjena više od pola, svaki nedostajući elektron je ekvivalentan pozitivno naelektrisanj šupljini. Znak magnetnog polja **B<sub>L</sub>** se onda menja, i stanja sa najvišim J imaju najnižu energiju. Na slici 19.4, ovo je pokazano poredjenjem jedno elektronskog atoma litijuma (osnovno stanje  $^2S_{1/2}$ ) i jedno šupljinskog atoma fluora (osnovno stanje  $^2P_{3/2}$ ).

Ugljenikov atom može da služi ovde kao primer. Šema njegovih termova je pokazana na slici 17.5. U osnovnom stanju, ugljenikov atom ima dva elektrona u spoljašnjoj podljusci. Zato ima singletni i tripletni sistem sa  $S=0$  i  $S=1$ . Moguća osnovna stanja za elektronsku konfiguraciju  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  su  $^1S, ^1D,$  i  $^3P$ . Kako  $^3P$  ima najveći multiplet, on ima najnižu energiju što se može takodje videti na slici 17.5. Ako se uključi

i kvantni broj ukupnog ugaonog momenta, moguća stanja su  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  i  $^3P_2$ , tj,  $J=0,1, 2$ . U normalno uređenim termovima stanje  $^3P_0$  je najniže energetski, prema pravilu 4. Takodje se opažaju i singletni termovi na nešto višoj energiji, slike 17.5 i 19.5.

U atomu kiseonika, međutim, moguća osnovna stanja za  $1s^2, 2s^2, 2p^4$  konfiguraciju su  $^1S, ^1D, i ^3P$ . Prema pravilu 2,  $^3P$  ima najnižu energiju. Sada, međutim sa invertovanim redom termova, stanje sa najvećim  $J$  (pravilo 4), ima daleko najnižu energiju. Osnovno stanje je zato  $^3P_2$ .

Tabela 19.3 sadrži LS-osnovna stanja koja se zaista opažaju za sve atome. Kada atomski broj  $Z$  postane veliki, stanja se ne mogu jednostavno izvesti iz elektronske konfiguracije, kao što je to na početku Periodnog sistema.

### 19.3. Pobudjena stanja atoma i moguće elektronske konfiguracije. Kompletna šema termova

Nekoliko kompletnih šema termova je već prikazano na slikama. Svaki od energetskih termova datih ovde odgovara posebnoj elektronskoj konfiguraciji i izvesnom tipu sprežanja elektrona u nepopunjenim ljuskama. Energetski položaj ovih termova je jednoznačno odredjen energijom interakcije između jezgra i elektrona i između samih elektrona. Kvantitativna računanja su ekstremno teška, jer su atomi sa više od jednog elektrona komplikovani “višečestični” sistemi.

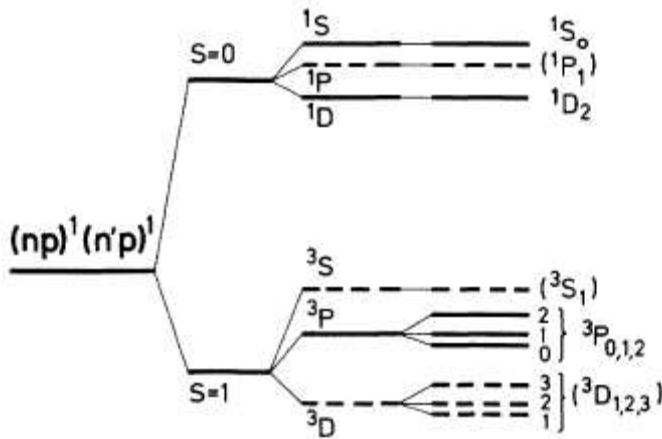
Međutim, koristeći se sa nekoliko primera, razmotrićemo koliko je različitih termova moguće za datu elektronsku konfiguraciju i kako su oni raspoređeni energetski.

Naš prvi primer je atom sa dva  $p$  elektrona u nepopunjenoj ljusci, u konfiguraciji  $(np)^1(n'p)^1$ . Ako je  $n=n'$  dva elektrona su ekvivalentna i konfiguracija je  $np^2$ . Ugljenik je konkretan primer ovakvog slučaja.

Slika 19.5 pokazuje termove već diskutovani u Sekciji 19.2 koji su mogući ako se sprežu dva  $p$  elektrona. Pre svega, mogu biti paralelni ili antiparalelni. Funkcije položaja pridružene ovakvim uređenjima se razlikuju po Kulonovom odbijanju, tako da je prema Hundovim pravilima stanje sa kvantnim brojem spina  $S=1$  energetski niže. Tako, dobijamo tripletnu  $S=1$  i singletnu  $S=0$  šemu termova pri čemu je tripletna šema niža. Pored toga, orbitalni angularni momenti  $l_1=1$  i  $l_2=1$  se mogu sabirati i dati  $L=2,1$  ili  $0$ . Ovo proizvodi  $D, P$  i  $S$  stanja. Stanje sa najnižom energijom je ono koje ima najvišu vrednost  $L$ . Ovo, kao i ostala Hundova pravila ne može da se adekvatno razume samo na osnovu intuicije.

Za tripletne termove  $^3P$  i  $^3D$ , spin orbit interakcija dovodi do daljeg cepanja svakog u tri stanja. Singletni termovi i  $^3S$  term nemaju cepanje fine strukture kao što smo videli ranije. Tako, dobijano ukupno 10 spektralnih termova. U spoljašnjem magnetnom polju, svi termovi koji imaju ukupan ugaoni momenat  $J$  različit od nule se dalje cepaju u  $m_J$  stanja. Termovi indicirani isprekidanim linijama na slici 19.5 nisu mogući za ekvivalentne elektrone (tj. u  $np^2$  konfiguraciji) zbog Paulijevog principa. Kako su kvantni brojevi  $n$  i  $l$  isti za dva elektrona u ovim konfiguracijama, oni se moraju razlikovati po  $m_l$  ili  $m_s$  kvantnim brojevima. U ovom slučaju termovi  $^1P, ^3S$  i  $^3D$  bi povredili Paulijev princip, i tako oni su zabranjeni za ekvivalentne elektrone. Za ove

termove nemoguće je konstruisati antisimetrične talasne funkcije za dva p elektrona sa istim glavnim kvantnim brojem n.



Slika 19.5. Sprezanje dva p elektrona. Ako su dva elektrona ekvivalentna ( $np^2$  konfiguracija) termovi predstavljeni isprekidanim linijama su zabranjeni po Paulijevom principu. Prisustvo spoljašnjeg magnetskog polja ukuda degeneraciju po  $J$  i dovodi do daljeg cepanja termova koje nije prikazano na slici.

Za dva ne ekvivalentna s elektrona, tj. za konfiguraciju  $(ns)^1(n's)^1$  mogući su jedino spektralni termovi  $^3S_1$  i  $^1S_0$ . Za konfiguraciju  $(nd)^1(n'p)^1$ , mogući su termovi  $^1P_1$ ,  $^1D_2$ ,  $^1F_3$ ,  $^3P_{0,1,2}$ ,  $^3D_{1,2,3}$ , i  $^3F_{2,3,4}$ . Ostavlja se čitaocu da se uveri u ovo. Za teške atome, LS sprezanje se zamenjuje  $j j$  vezom.

U opštem slučaju, mogući atomski termovi za datu konfiguraciju ekvivalentnih ili neekvivalentnih elektrona se može dobiti na sledeći način: razmatraju se samo elektroni u otvorenoj ljusci  $(n,l)$ . Svaki elektron, označen indeksom  $i$ , se karakteriše sa četiri kvantna broja  $n_i$ ,  $l_i$ ,  $m_{ji}$ , i  $m_{si}$ . Oni se mogu odrediti primenom hipotetičkog magnetskog polja koje je tako jako da su uklonjene sva magnetska sprezanja. Prema *Ehrenfest*-u, beskonačno spora (adijabatska) promena u uslovima sprezanja ostavlja kvantne brojeve nepromenjenim a broj termova ostaje konstantan.

Da bi izveli sve moguće termove, potrebno je razmatrati sva moguće varijacije sprezanja. Važe sledeća pravila:

- za svaku vrednost  $L$ , postoji  $M_L = \sum m_{ij}$  mogućih vrednosti  $L, L-1, \dots, -L$  za komponentu ukupnog orbitalnog ugaonog moment paralelenu primenjenom polju;
- Za svaki  $S$ , imamo moguće vrednosti  $M_S = S, S-1, \dots, -S = \sum m_{si}$ ;
- Kada su elektroni potpuno nespregnuti dejstvom jakog magnetsko polja, pojedini elektroni se kvantiziraju prema  $m_l = l, l-1, \dots, -l$  i  $m_s = \pm 1/2$ .

Koristeći ova pravila, moguće je ispisati sve moguće elektronske konfiguracije (uzimajući i Paulijev princip u obzir). Tabela 19.4 pokazuje ovo za slučaj  $np^4$  konfiguraciju. Treba početi sa najvećom vrednošću  $M_L$ , koja odgovara najvišoj mogućoj  $L$  vrednosti. U prikazanom slučaju ovo je  $M_L=2$ , sa  $M_S=0$ ; odgovarajući term je tako  $^1D$ . Ovo takodje odgovara dodatnim 4 konfiguracijama. Sledeća viša vrednost  $M_L$  je  $M_L=1$  sa najvećom  $M_S$  vrednošću  $M_S=1$ . Odgovarajući  $^3P$  term sadrži 9 konfiguracija. Na kraju, samo jedna konfiguracija preostaje, naime odgovara  $^1S$ . Zato, četiri ekvivalentna p elektrona daju termove  $^1D$ ,  $^3P$  i  $^1S$  i nema drugih, pošto je samo na ovaj način postignuta jednoznačna korespondencija izmedju termova i konfiguracija.

Tabela 19.4. Mogući Russel Saundersovi termovi za elektronsku konfiguraciju ( $np^4$ ). Namena Tabele je samo da demonstrira moguće orijentacije  $M_L$  i  $M_S$  iz dozvoljenih kombinacija jedno elektronskih kvantnih brojeva  $m_l$  i  $m_s$  (indicirano strelicama). Ako neko želi da konstruiše talasne funkcije koje pripadaju kvantnim brojevima, nužno je formulirati singletne i tripletne funkcije iz četiri moguće kombinacije dva spina ( $\downarrow\downarrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \uparrow\uparrow$ ). Više detalja je dato u Sekciji 19.4.2.

$m_l = 1$	$m_l = 0$	$m_l = -1$	$M_L$	$M_S$	Term symbol
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		2	0	
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	1	0	
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	0	0	$^1D$
$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	0	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-2	0	
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	1	1	
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	1	0	
$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	1	-1	
$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	0	1	
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	0	0	$^3P$
$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	0	-1	
$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	1	
$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	0	
$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	-1	-1	
$\uparrow\downarrow$		$\uparrow\downarrow$	0	0	$^1S$

Svi termovi koji proističu iz dozvoljenih elektronskih konfiguracija atoma su dati u šemi termova, na primer na Sl. 17.4,5. Zajedno sa selekcionim pravilima optičkih prelaza

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ (osim } J=0 \rightarrow J=0)$$

$$\Delta m_J = 0, \pm 1 \text{ (osim } m_J=0 \rightarrow m_J=0 \text{ kada je } \Delta J=0)$$

$$\Delta S = 0 \text{ za atom}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \text{ za atom}$$

$$\Delta l = \pm 1 \text{ za promenu elektronske konfiguracije}$$

$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{ za jedan od elektrona u } jj \text{ sprezanju.}$$

šema termova i spektri svih atoma se mogu razumeti.

## 19.4. Više elektronski problem. Hartree-Fockov metod

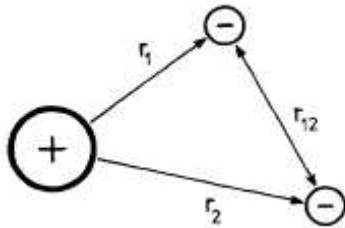
### 19.4.1. Dvo elektronski problem.

U Glavi 10 smo rešili problem atoma vodonika, u kome samo jedan elektron rotira oko jezgra. Na žalost, nema tačnog rešenja ni za jedan drugi atom sa više od jednog elektrona. Uprkos ovom, moguće je, obično sa vrlo dobrom približnošću, izračunati talasne funkcije i energije. Sa ciljem demonstracije problema koji se pojavljuju ovde, razmotrićemo atom sa dva elektrona, na primer atom helijuma, ili višestruko jonizovan atom u kome je preostalo samo dva elektrona (Slika 19.6). Razlikovaćemo koordinate dva elektrona koristeći indekse 1 i 2. Ako je prisutan samo jedan elektron, Hamiltonijan će biti:

$$\hat{\mathfrak{S}}_j = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_j} \quad (19.2)$$

sa Laplaceovim operatorom definisanim kao:

$$\nabla_j^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} \quad (19.3)$$



Slika 19.6. Atom sa dva elektrona

Ako zanemarimo interakciju između dva elektrona, u klasičnom tretmanu energija celog sistema od dva elektrona je jednostavno jednaka energiji pojedinačnih elektrona. Hamiltonijan celog sistema je tako jednak sumi Hamiltonijana dva elektrona. Ako koristimo pravilo kvantne teorije, koje kaže da se kinetička energija uvek zamenjuje Laplaceovim operatorom (19.3) pomnoženim sa  $-\hbar^2/2m_0$  dobijamo Hamiltonijan dvoelektronskog sistema

$$\hat{\mathfrak{S}} = \hat{\mathfrak{S}}_1 + \hat{\mathfrak{S}}_2 \quad (19.4)$$

gde se koristi Hamiltonijan (19.2). U suštini, međutim, postoji direktna interakcija između elektrona. Najvažniji deo ove interakcije je energija Kulonove interakcije, tako da se može (19.4) zameniti sa

$$\hat{\mathfrak{S}} = \hat{\mathfrak{S}}_1 + \hat{\mathfrak{S}}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (19.5)$$

gde je  $r_{12}$  rastojanje između elektrona. Problem je naći egzaktno rešenje Šredingerove jednačine sa Hamiltonijanom (19.5). Kao što smo napomenuli ranije, ovo nije moguće. Zato prvo razmatramo prostiji problem u kome je Kulonova interakcija između dva elektrona zanemarena i koristi se Hamiltonijan (19.4). Koristimo činjenicu da je Šredingerova jednačina za jednu česticu sa Hamiltonijanom 19.2, već ranije rešena. Da bi smo ostali bliže realnosti, uključićemo spin elektrona i uvesti spinsku promenljivu uz vektor položaja. Kao skraćenicu, koristimo promenljivu  $R_k$  definisanu kao

$$\vec{R}_k = (\vec{r}_k, \text{spinska promenljiva}) = (\vec{r}_k, k) \quad (19.6)$$

Kao što smo videli u Glavi 10, talasna funkcija jednoelektronskog problema je okarakterisana kvantnim brojevima,  $n, l, m_l$  i  $m_s$ ;  $\Psi_{n,l,m_l,m_s}$ . Energija koja odgovara ovoj funkciji je  $E_{n,l,m_l,m_s}$ . Sada razmatramo Šredingerovu jednačinu za ukupan Hamiltonijan (19.4).

$$\hat{S}^0 \psi = E_t \psi \quad (19.7)$$

gde je  $E_t$  skraćeni zapis  $E_{\text{tot}}$ . Kako Hamiltonijan  $\hat{S}^0$  (19.4) uključuje dve promenljive  $R_1$  i  $R_2$  i talasna funkcija, prirodno zavisi od ovih promenljivih  $\psi(R_1, R_2)$ . S ciljem da izbegnemo pisanje svih kvantnih brojeva u svim sledećim izrazima, uvedimo skraćenicu  $Q$  za ceo skup kvantnih brojeva

$$Q = (n, l, m_l, m_s) \equiv (q, m_s) \quad (19.8)$$

Rešenje Šredingerove jednačine (19.7) je talasna funkcija

$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \psi_{Q_1}(\vec{R}_1) \psi_{Q_2}(\vec{R}_2) \quad (19.9)$$

u šta se možemo lako ubediti zamenom. Funkcije  $\psi$  na desnoj strani jednačine su rešenja jednočestične Šredingerove jednačine. Ukupna energija je,

$$E_t = E_{Q_1} + E_{Q_2} \quad (19.10)$$

gde su energije  $E$  na desnoj strani jednočestične energije pridružene kvantnim brojevima  $Q_1$  i  $Q_2$ . Ako se zanemari interakcija između elektrona, onda su energije čestica aditivne, što jeste klasičan pristup.

Rešenje (19.9) uključuje i slučaj  $Q_1=Q_2$  što bi značilo da dva elektrona imaju tačno iste kvantne brojeve. Prema Paulijovom principu ovaj slučaj je isključen. Teorijski fizičari su zato morali da razmotre da li se može naći talasna funkcija koja automatski isključuje ovaj slučaj. Da bi ovo našli, iskoristimo slučaj da nije jedino (19.9) koja zadovoljava Šredingerovu jednačinu već i

$$\psi_{Q_2}(\vec{R}_1) \psi_{Q_1}(\vec{R}_2) \quad (19.11)$$

i daje tačno istu energiju (19.10) kao i (19.9). Kao što znamo bilo koja linearna kombinacija talasnih funkcija koje imaju istu energiju je takodje rešenje Šredingerove jednačine i ima istu energiju. Linearna kombinacija koja automatski zadovoljava Paulijev princip je razlika (19.9) i (19.11), naime

$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{Q_1}(\vec{R}_1) \psi_{Q_2}(\vec{R}_2) - \psi_{Q_2}(\vec{R}_1) \psi_{Q_1}(\vec{R}_2)] \quad (19.12)$$

Ova talasna funkcija se anulira identički kada je  $Q_1=Q_2$ . Faktor  $1/2^{0/5}$  služi da se normalizuje cela talasna funkcija. Ako izmenimo koordinate  $R_1$  i  $R_2$  u (19.12) onda se talasna funkcija očigledno konvertuje u inverznu, ili drugim rečima ona je antisimetrična. Ova formulacija omogućuje Paulijev princip čak i u slučaju kada postoji interakcija između elektrona: talasna funkcija mora biti antisimetrična u odnosu na koordinate  $R_1$  i  $R_2$ . Treba imati u vidu da promenljive  $R_j$  sadrže i spinske promenljive. Proučimo sada ulogu spinskih promenljivih i odgovarajućih spinskih talasnih funkcija. Ovde ćemo razdvojiti skup kvantnih brojeva  $Q_k$  definisanih u (19.8) u

$$Q_k = (q_k, m_{s,k}), \quad (19.13)$$

kako su odvojene i promenljive  $R_k$  u (19.6).

Sada pišemo talasnu funkciju  $\psi_{Q_k}(R_k)$  kao proizvod talasne funkcije  $\psi_{q_k}(r_k)$  orbitalnog kretanja (prostorna funkcija) i spinske talasne funkcije  $\Phi_{m_s, k}(k)$  (spinska funkcija). Tada umesto (19.12) imamo

$$\psi(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2)\Phi_{m_{s,1}}(1)\Phi_{m_{s,2}}(2) - \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)\Phi_{m_{s,1}}(2)\Phi_{m_{s,2}}(1)] \quad (19.14)$$

Radi jednostavnosti, okarakterisaćemo spinske kvante brojeve  $m_s = \pm 1/2$  sa  $\uparrow$  (spin gore) i  $\downarrow$  (spin dole). Sada nalazimo sledeće mogućnosti

$$1) m_{s,1} = \uparrow, \quad m_{s,2} = \uparrow \quad (19.15)$$

$$2) m_{s,1} = \downarrow, \quad m_{s,2} = \downarrow \quad (19.16)$$

$$3) m_{s,1} = \uparrow, \quad m_{s,2} = \downarrow \quad (19.17)$$

$$4) m_{s,1} = \downarrow, \quad m_{s,2} = \uparrow \quad (19.18)$$

Sada je moguće izvući spinske talasne funkcije ispred i dobiti

$$1) \psi_{\uparrow\uparrow}(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2) - \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)] \Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\uparrow}(2) \quad (19.19)$$

$$2) \psi_{\downarrow\downarrow}(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2) - \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)] \Phi_{\downarrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) \quad (19.20)$$

Talasna funkcija dva elektrona se može pisati kao proizvod prostornih i spinskih talasnih funkcija

$$\psi(R_1, R_2) = \psi(r_1, r_2)\Phi(1,2), \quad \text{gde} \quad (19.21)$$

$$\Phi_{\uparrow\uparrow}(1,2) = \Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\uparrow}(2) \quad \text{i} \quad (19.22)$$

$$\Phi_{\downarrow\downarrow}(1,2) = \Phi_{\downarrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) \quad (19.23)$$



Razmotrimo sada detaljnije značenje spinskih talasnih funkcija  $\Phi$ . Kako se one odnose na dva elektrona, čini se razumnim ispitivanje ukupnog spina para elektrona. Z komponenti ukupnog spina odgovara operator

$$\Sigma_z \equiv \sigma_{z,1} + \sigma_{z,2} \quad (19.24)$$

gde su  $\sigma_{z,k}$  operatori z komponenti spina elektrona k. Lako se može proveriti da važe sledeće relacije

$$\Sigma_z \Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) = \hbar\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\uparrow}(2) \quad \text{i} \quad (19.25)$$

$$\Sigma_z \Phi_{\downarrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) = -\hbar\Phi_{\downarrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2), \quad (19.26)$$

tj. spinske funkcije (19.22,23) su svojstvene funkcije (19.24). Slično može se proveriti da su one istovremeno i svojstvene funkcije operatora

$$\Sigma^2 \equiv (\sigma_1 + \sigma_2)^2 \quad (19.27)$$

sa svojstvenom vrednošću  $2\hbar^2$ .

Vratimo se sada mogućim stanjima (19.15-18) i ispišimo preostale talasne funkcije koje odgovaraju (19.17, 18);

$$3) \psi(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2)\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) - \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)\Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)] \quad (19.28)$$

$$4) \psi(R_1, R_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2)\Phi_{\downarrow}(1)\Phi_{\uparrow}(2) - \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)\Phi_{\downarrow}(2)\Phi_{\uparrow}(1)] \quad (19.29)$$

Evidentno, one se ne mogu zapisati u formi (19.21). Medjutim, kao što je poznato, možemo uzeti linearnu kombinaciju talasnih funkcija koje pripadaju istoj energiji; u stvari, to smo i radili kada smo primenjivali teoriju perturbacija na degenerisana stanja. Tako možemo da uzmemo sumu 3) i 4) i dobijemo (posle preuredjivanja)

$$5) = 3) + 4) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2) - \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)] (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) + \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) = \psi_{\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow}(R_1, R_2) \quad (19.30)$$

i

6)=3)-4)=

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{q_1}(r_1)\psi_{q_2}(r_2) + \psi_{q_1}(r_2)\psi_{q_2}(r_1)] (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) - \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) = \psi_{\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow}(R_1, R_2) \quad (19.31)$$

Ove nove talasne funkcije, zaista imaju željenu formu (19.21) i čak su svojstvene funkcije  $\Sigma_z$  i  $\Sigma^2$ ;

$$\Sigma_z (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) \pm \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) = 0 \quad (19.32)$$

$$\Sigma^2 (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) + \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) = 2\hbar^2 (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) + \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) \quad (19.33)$$

$$\Sigma^2 (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) - \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) = 0 \quad (19.34)$$

Jasno, talasna funkcija

$$\Phi = (\Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) - \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1)) \quad (19.35)$$

odgovara singletnom stanju ( $S=0$ ), dok spinske talasne funkcije

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\uparrow}(2) & (19.36) \\ \Phi_{\uparrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) + \Phi_{\uparrow}(2)\Phi_{\downarrow}(1) & (19.37) \\ \Phi_{\downarrow}(1)\Phi_{\downarrow}(2) & (19.38) \end{cases}$$

odgovaraju tripletnom stanju ( $S=1$ ) sa  $M_{s,z.} = 1, 0, -1$

Odgovarajuće prostorne funkcije, koje su talasne funkcije orbitalnog kretanja, imaju različite simetrije u odnosu na prostorne koordinate singletnih i tripletnih stanja.

Tripletno stanje ima antisimetrične prostorne funkcije; tako gustina verovatnoće oba elektrona na istom mestu postaje jednaka nuli; i postaje vrlo mala kada se elektroni približavaju. Pozitivna energija Kulonovog odbijanja između elektrona je tako niža za tripletno stanje nego za singletno, koje ima simetriju prostornih funkcija u prostornim koordinatama. Ovi čini teorijsku osnovu Hundovih pravila.

#### 19.4.2 Više elektrona bez međusobne interakcije

Razmatranja koja su dovela do (19.12) se mogu generalizirati. Ovde se daje rezultat bez dokaza. U opštem slučaju, možemo raditi sa promenljivima  $R_1, R_2, \dots, R_N$  od  $N$  elektrona. U odsustvu interakcije između elektrona, Hamiltonijan je suma jedno-elektronskih Hamiltonijana:

$$\hat{S}^0 = \sum_{j=1}^N \hat{S}_j \quad (19.39)$$

Rešenje Šredingerove jednačine,

$$\hat{S}^0 \psi = E_t \psi \quad (19.40)$$

pridružene (19.39) je funkcija koordinata  $R_1, \dots, R_N$ :

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_N). \quad (19.41)$$

Zadržavajući notaciju uvedenu gore, može se neposredno pokazati da je rešenje Šredingerove jednačine (19.40) proizvod

$$\psi(R_1, \dots, R_N) = \psi_{Q_1}(R_1) \psi_{Q_2}(R_2) \dots \psi_{Q_N}(R_N) \quad (19.42)$$

Ovaj pristup se često zove Hartreejev metod. Energija je data kao

$$E_t = E_{Q_1} + E_{Q_2} + \dots + E_{Q_N} \quad (19.43)$$

sa energijama pojedinačnih elektrona na desnoj strani jednačine.

Rešenje (19.42) nije kompatibilno sa Paulijevim principom, jer dozvoljava rešenje  $Q_i = Q_k$  za par elektrona  $i, k$ . Rešenje koje je kompatibilno sa Paulijevim principom je dato determinantom oblika

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{Q_1}(R_1) \psi_{Q_1}(R_2) \dots \psi_{Q_1}(R_N) \\ \psi_{Q_2}(R_1) \psi_{Q_2}(R_2) \dots \psi_{Q_2}(R_N) \\ \vdots \\ \psi_{Q_N}(R_1) \psi_{Q_N}(R_2) \dots \psi_{Q_N}(R_N) \end{vmatrix} \quad (19.44)$$

Determinanta menja svoj znak ako dve kolone ili dve vrste zamene mesta. Ako zamenimo dve grupe promenljivih  $R_i$  i  $R_k$  ovo je ekvivalentno promeni dve kolone u (19.44). Tako (19.44) garantuje antisimetričnost talasnih funkcija. Pošto je determinanta jednaka nuli ako su bilo koje dve kolone ili vrste jednake, vidimo da se (19.44) anulira ako je  $Q_i = Q_k$  za bilo koji par  $i, k$ .

Diskutovaćemo sada specijalni slučaj (19.44) kada svi elektroni imaju paralelne spinove. Onda je spinski kvantni broj  $m_s = 1/2$  za svako  $j$ . Ako, takodje ignorišemo spin – orbit spregu, onda se talasne funkcije pojedinih elektrona mogu pisati kao proizvod (gde pišemo  $m_k$  za kvantni broj  $m_l$ )

$$\psi_{Q_k}(R_j) = \psi_{n_k, l_k, m_k}(r_j) \cdot \Phi_{\uparrow}(j) \quad (19.45)$$

gde se  $\psi$  odnosi na orbitalno kretanje a  $\Phi$  na spinsko. Zamena (19.44) u (19.45) dovodi (može se pokazati korišćenjem pravila determinanti)

$$\psi(R_1, R_2, \dots, R_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1, l_1, m_1}(r_1) \dots \psi_{n_1, l_1, m_1}(r_N) \\ \vdots \\ \psi_{n_N, l_N, m_N}(r_1) \dots \psi_{n_N, l_N, m_N}(r_N) \end{vmatrix} \Phi_{\uparrow}(1) \dots \Phi_{\uparrow}(N) \quad (19.46)$$

tj. ukupna talasna funkcija je sada proizvod spinske funkcije koja je simetrična (jer su spinski kvanti brojevi elektrona identični) i antisimetrične funkcije, koja je predstavljena determinantom u (19.46) i zavisi samo od promenljive položaja  $r_j$ .

Ako uzmemo koordinate para  $i$  i  $k$  jednake,  $r_i = r_k$ , u determinanti, ona se naravno anulira. Ovo znači da dva elektrona sa paralelnim spinovima ne mogu da zauzmu isti položaj. Ovo znači da je verovatnoća nalaženja dva elektrona na istom mestu jednaka nulu. Tako je Paulijev princip ispunjen automatski na izvesnom malom rastojanju za dva elektrona sa paralelnim spinovima.

### 19.4.3. Kulonova interakcija elektrona. Hartree i Hartree-Fockov metode.

Sada se vraćamo stvarnom problemu, u kome je Kulonova interakcija između elektrona uzeta u obzir. Energija Kulonove interakcije između para elektrona  $j$  i  $k$  je data sa  $e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{jk})$  ( $r_{jk}$  je rastojanje između dva elektrona), tako da je Hamiltonijan dat sa

$$\hat{\mathfrak{H}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathfrak{H}}_j + \sum_{j < k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}}. \quad (19.47)$$

Sumacija po  $j < k$  osigurava da se interakcija između parova elektrona broji samo jednom. Umesto ovakve sumacije može se sumirati preko svih indeksa  $j$  i  $k$  uz ograničenje da je  $j \neq k$ , u ovom slučaju se mora koristiti faktor  $1/2$  ispred sume interakcija

$$\hat{\mathfrak{H}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathfrak{H}}_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jk}} \quad (19.48)$$

Sledeći zadatak je rešavanje Šredingerove jednačine

$$\hat{\mathfrak{H}} \psi = E_t \psi \quad (19.49)$$

sa Hamiltonijanom (19.48). Kako nema tačnog rešenja, pratimo sledeću nit razmišljanja: prvo, kako je problem jednog elektrona tačno rešen talasne funkcije pojedinih elektrona su u obliku

$$\psi_Q(R_j) \quad (19.50)$$

koje su već poznate. Postoji raspodela gustine naelektrisanja pridružena sa talasnom funkcijom (19.50)

$$\rho(r_j) = e|\psi_Q(\vec{R}_j)|^2 \quad (19.51)$$

Kao što znamo iz elektrostatike, postoji energija interakcije između naelektrisanja u tački  $r$  i raspodele naelektrisanja date u (19.51). Ova energija je data proizvodom naelektrisanja i elektrostatickog potencijala. On se može izračunati iz raspodele naelektrisanja  $\rho$ . Energija Kulonove interakcije se može izraziti kao

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e\rho(r_j)}{|r-r_j|} d\tau_j \quad (19.52)$$

gde je integral preko celokupne zapremine (zapreminski element je ovde označen sa  $d\tau$  da bi se razlikovao od energije interakcije  $V$ ). Ako zamenimo (19.51) u (19.52) dobijamo

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2|\psi_Q(\vec{R}_j)|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d\tau_j \quad (19.53)$$

Glavna ideja Hartree i Hartree- Fockove metode, koja će biti diskutovana kasnije, je da se reducira više-elektronski problem na jedno elektronski. Posmatrajmo sada jedan elektron. On se ne kreće samo u polju atomskog jezgra, već i u polju svih ostalih elektrona. Uprošćavajuća pretpostavka se onda čini da je raspodela gustine naelektrisanja svih ostalih elektrona data u prvoj aproksimaciji preko jedno elektronskih talasnih funkcija (19.50). Da bi se izračunala talasna funkcija izabranog elektrona, mora se rešiti Šredingerova jednačina u kojoj se pojavljuju oba Kulonova potencijala, i od jezgra i od svih ostalih elektrona. Ako izabrani elektron ima indeks  $k$ , onda su njegove koordinate  $R_k$ , Šredingerova jednačina je

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k^{(0)}(\vec{r}_k) \right] \psi_k^{(1)}(\vec{R}_k) = E \psi_k^{(1)}(\vec{R}_k) \quad (19.54)$$

gde je  $V_k^{(0)}$  energija Kulonove interakcije sa svim ostalim elektronima, i dobija se kao

$$V_k^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2|\psi_Q(\vec{R}_j)|^2}{|\vec{r}-\vec{r}_j|} d\tau_j \quad (19.55)$$

zamenjujući kao prvu aproksimaciju talasnu funkciju  $\psi_Q^{(0)}$  za  $\psi_{Qj}$  u (19.55)<sup>1</sup>. Gornji indeks (0) znači da koristimo datu (ili pretpostavljenu) funkciju da bi smo počeli celokupnu proceduru. Funkcija  $\psi_Q^{(0)}$  može biti talasna funkcija koja pripada datom potencijalu. Slično, gornji indeks (1) indicira je talasna funkcija za elektron k dobijena iz (19.54) posle prve iteracije. U drugoj iteraciji koristimo talasnu funkciju  $\psi^{(1)}$  za  $\psi$  u (19.55). Ovo daje novu talasnu funkciju  $\psi^{(2)}$  u Šredingerovoj jednačini analognoj (19.54). Proces se ponavlja dok metod konvergira, tj. dok se ne dodje u situaciju da nema daljih promena funkcije. Šematski imamo

$$\psi^{(0)} \rightarrow V^{(0)} \rightarrow \psi^{(1)} \rightarrow V^{(1)} \rightarrow \psi^{(2)} \rightarrow V^{(2)} \dots \psi^{(j)} \rightarrow \psi \quad (19.56)$$

Metod opisan ovde je donekle heruistički. Poželjno je zasnovati ga na čvrstoj matematičkoj osnovi, što jeste moguće, ali ovde ne možemo da idemo u detalje zbog ograničenog prostora. Može se pokazati da se Šredingerova jednačina (19.49) može rešiti koristeći varijacioni princip. Prema ovom principu izraz

$$\int \dots \int \psi^* \hat{S} \psi d\tau_1 \dots d\tau_N \quad (19.57)$$

mora biti jednak nekom ekstremu (maksimumu ili minimumu) sa sekundarnim uslovom da je talasna funkcija normalizovana

$$\int \psi^* \psi d\tau_1 \dots d\tau_N = 1. \quad (19.58)$$

Ako koristimo talasnu funkciju  $\psi$  u obliku (19.42), tj. proizvod talasne funkcije u takvoj varijacionoj proceduri, nalazimo skup Šredingerovih jednačina za pojedine talasne funkcije

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k(\vec{r}_k) \right] \psi_{Qk}(\vec{R}_k) = E \psi_{Qk}(\vec{R}_k) \quad (19.59)$$

gde su  $V_k(\mathbf{r}_k)$  definisani sa (19.55). Hartree jev metod se upravo sastoji u rešavanju ovih Šredingerovih jednačina (19.59) iterativno na način opisan gore.

Očigledan je nedostatak Hartree jevog metoda, u tome da koristi probne funkcije  $\psi$  koje, kako znamo ne poštuju Paulijev princip. Ključ za proširenje Hartree-jevog metoda i uključivanja Paulijevo princip leži u korišćenju probne determinante (19.44) za  $\psi$  u varijacionim jednačinama (19.57) i (19.58). Odgovarajuća računanja su vrlo duga; zato ćemo ovde samo dati rezultat u obliku

<sup>1</sup> Znak prim, (') u sumi u (19.55) indicira da je  $j \neq k$ .

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} + V_k(\vec{r}_k) \right] \psi_{Q_k}(\vec{R}_k) - \sum_{j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_{Q_j}^*(\vec{R}_j) \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|} \psi_{Q_k}(\vec{R}_j) d\tau_j \cdot \psi_{Q_j}(\vec{R}_k) = E \psi_{Q_k}(\vec{R}_k) \quad (19.60)$$

Izraz u zagradama na levoj strani i desna strana (19.60) se slažu sa Hartree jevom jednačinom (19.59). Dodatni novi član sadrži sumu po  $j$ ; on se naziva član izmene. Razlog za ovu terminologiju je sledeći: ako uporedimo  $V_k \psi_{Q_k}$  iz (19.60) sa ovim članom izmene prepoznavamo da talasna funkcija  $\psi_{Q_k}$  ima ulogu izmene sa talasnom funkcijom  $\psi_{Q_j}$ , jer su koordinate elektrona  $R_k$  i  $R_j$  izmenjene. Član izmene je direktna posledica primene determinante; tj antisimetričnosti talasnih funkcija. Intuitivno objašnjeno, ovo znači da je energija Kulonove interakcije između elektrona sa paralelnim spinovima smanjenja u odnosu na elektrone sa antiparalelnim spinovima. Kako potencijal  $V$  sam zavisi od talasnih funkcija  $\psi$ , rešenje (19.60) je teško naći. Rešenje se opet mora potražiti u Hartree Fokovoj metodi, prema kojoj se (19.60) rešava iterativno sledeći šemu (19.56).

## Problemi

19.1. Koliko elektrona imaju atomi kada su sledeće ljuske popunjene u osnovnom stanju

- $K$  i  $L$  ljuska i 3 s podljuska i polovina 3p podljuske.
- $K$ ,  $L$  i  $M$  ljuske i 4s, 4p i 4d podljuske?

Koji su elementi u a) i b) ?

19.2. Pokazati da je za zatvorene  $n$ l ljuske,  $L = S = 0$ .

19.3a. Dva ekvivalentna  $p$  elektrona imaju jako spin orbit sprezanje. Izračunaj moguće vrednosti kvantnog broja ukupnog ugaonog momenta, ako je sprezanje čisto  $jj$ . Ne zaboraviti da se uračuna Paulijev princip. Da li se iste vrednosti  $J$  događaju sa istom frekvencijom u oba slučaja

b) razmotriti isti problem u slučaju slabog spin orbit sprezanja, tako da se  $LS$  sprezanje dva  $p$  elektrona može pretpostaviti.

Napomena. Pošto se čestice ne mogu razlikovati, konfiguracije koje su u svemu iste osim po izmeni indeksa elektrona se mogu brojati samo jednom. U slučaju (a), Paulijev princip se može uzeti u obzir na ovaj način, jer dva elektrona ne mogu da imaju identičan set kvantnih brojeva. U slučaju (b) Paulijev princip se uzima u obzir zahtevom da talasna funkcija celokupnog stanja mora menjati znak kada se indeksi čestica izmene (antisimetričnost u odnosu na izmenu čestica).

19.4. Napisati termine za sledeće konfiguracije i naznačiti koji term ima najnižu energiju:

- $ns$ , (b)  $np^3$ , (c)  $(np)^2(n's)$ , (d)  $np^5$ , (e)  $(nd^2)(n'p)$ , (f)  $(nd)(n'd)$ .

19.5. Na dijagramu, pokazati zauzeta elektronska stanja Si, Cl i As, kada su ovi atomi u osnovnom stanju

Za svaki slučaj napisati elektronsku konfiguraciju i termine osnovnog stanja.

19.6 Napisati konfiguraciju osnovnog stanja i broj nesparenih elektrona za sledeće atome

- a) S
- b) Ca
- c) Fe
- d) Br.

**19.7.** Izračunati term za  $np^3$  konfiguraciju. Dati vrednosti S, L i J za termove  $^1S_0, ^2S_{1/2}, ^1P_1, ^3P_2, ^3F_4, ^5D_1, ^1D_2$  i  $^6F_{9/2}$ .

Koji od ovih termova odgovara  $nd^2$  konfiguraciji. Koristi rezultat da se odredi osnovno i prvo ekscitovano stanje titanijuma.

19.8. Demonstrirati korektnost relacija (19.25,26 i 32). Pokazati takodje da su 19.25-38 svojstvene funkcije  $\Sigma^2$  i potvrdi svojstvene vrednosti.

Napomena: Napisati  $\Sigma^2$  kao  $(\sigma_1 + \sigma_2)^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2\sigma_1\sigma_2$ .

19.9. Da li postoji tripletno stanje kada su kvantni brojevi dva elektrona jednaki. Opravdaj odgovor.

Napomena. Razmotri simetriju prostornih talasnih funkcija.