

Poglavje 9

Atomi z več elektroni

Za atom z enim elektronom smo lahko dobili analitične rešitve za lastne vrednosti in lastne funkcije energije. Pri atomih z več elektroni to ni mogoče in se moramo zadovoljiti s približki in numeričnimi računi.

Atom z vrstnim številom Z ima Z elektronov. Energija atoma je vsota kinetičnih energij elektronov (Predpostavljamo, da je jedro mnogo težje od elektronov in zato približno miruje v težišču atoma.), potencialne energije vseh elektronov v polju jedra in medsebojne potencialne energije elektronov:

$$W_a = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

Zadnji člen zelo oteži reševanje problema.

Klasično opišemo stanje atoma tako, da navedemo položaje in gibalne količine vseh elektronov. V kvantni mehaniki je valovna funkcija, ki opisuje stanje atoma, funkcija koordinat vseh elektronov \mathbf{r}_i , torej $3Z$ spremenljivk, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z)$. Absolutni kvadrat te valovne funkcije je predstavlja verjetnost, da so elektroni v okolici položajev \mathbf{r}_i .

Hamiltonov operator dobimo tako, da v W_a klasične količine nadomestimo z ustreznimi operatorji:

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

kjer je ∇_i operator odvajanja po koordinatah i -tega elektrona. Zaradi

medsebojne potencialne energije elektronov stacionarne Schroedingerove enačbe za ta \widehat{H} ne moremo rešiti analitično.

9.1 Približek neodvisnih elektronov in enodelčna stanja.

Približno lastno stanje energije večelektronskega atoma lahko dobimo tako, da medsebojno elektrostatično energijo elektronov nadomestimo s krogelno simetrično efektivno energijo izbranega elektrona, ki izvira iz porazdelitve naboja vseh ostalih $Z - 1$ elektronov. Ta porazdelitev v splošnem seveda ni krogelno simetrična, zato smo s privzetkom krogelne simetrije naredili napako. Poleg tega tudi ne poznamo porazdelitve ostalih elektronov. Zato začnemo tako, da izberemo primeren začetni približek, ki ga nato poskušamo čim bolj popraviti.

Najprej pogledjmo, kakšno valovno funkcijo za atom pričakujemo v približku efektivne krogelno simetrične potencialne energije za vsak elektron. Hamiltonov operator naj ima obliko

$$-\sum_{i=1}^Z \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^Z V_{eff}(r_i)$$

Efektivna potencialna energija vsebuje tako del v polju jedra kot prispevek $Z - 1$ elektronov, ki senčijo naboj jedra. V veliki oddaljenosti od jedra je V_{eff} potencialna energija v polju naboja e , zelo blizu jedra pa senčenja ni in je V_{eff} kar potencialna energija v polju golega jedra, to je, naboja Ze .

Zaradi večje preglednosti za začetek vzemimo, da je $Z = 2$. Rešujemo torej stacionarno Schroedingerovo enačbo oblike

$$\left(\widehat{H}_1 + \widehat{H}_2\right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = W\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

kjer je $\widehat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - V_{eff}(r_i)$. Poskusimo zapisati rešitev kot produkt

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)$$

\widehat{H}_i deluje le na funkcijo \mathbf{r}_i , zato je

$$\phi_2 \widehat{H}_1 \phi_1(\mathbf{r}_1) + \phi_1 \widehat{H}_2 \phi_2(\mathbf{r}_2) = W\phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2)$$

9.1. PRIBLIŽEK NEODVISNIH ELEKTRONOV IN ENODELČNA STANJA.3

Delimo obe strani enačbe s $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$, pa imamo

$$\frac{1}{\phi_1}\widehat{H}_1\phi_1(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\phi_2}\widehat{H}_2\phi_2(\mathbf{r}_2) = W$$

Na levi je prvi člen funkcija \mathbf{r}_1 , drugi pa \mathbf{r}_2 , na desni pa je konstanta. Enačba mora veljati pri vseh vrednostih koordinat, zato mora biti vsak člen na levi enak neki konstanti. Tako dobimo za ϕ_i enačbo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\phi_i(\mathbf{r}_i) - V_{eff}(r_i)\phi_i(\mathbf{r}_i) = W_i\phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (9.1)$$

ki ima obliko stacionarne Schroedingerjeve enačbe za en delec, ki ima potencialno energijo $V_{eff}(r_i)$. Lastna vrednost energije atoma je $W = W_1 + W_2$. Ker je potencial krogelno simetričen, se v stacionarnem stanju ohranja tudi vrtilna količina. Enako kot pri vodikovem atomu se funkcije ϕ zapišejo kot produkt radialnega dela in kotnega dela, ki je lastna funkcija kvadrata velikosti in komponente z vrtilne količine:

$$\phi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

pri čemer ima lahko elektron še dve vrednosti m_s komponente z spina.

Konstantam W_i , katerih vsota je skupna energija atoma, pravimo *energija enodelčne stanja*, funkciji ϕ_i pa *enodelčno stanje*. Podobno kot pri vodikovem atomu je enodelčna energija W_i odvisna le od radialnega dela funkcije ϕ_i . Pomembna razlika je, da je odvisna tudi od l , ne le od n , ker efektivna potencialna energija ni sorazmerna z $1/r$. Zato označimo enodelčno energijo z $W_{n,l}$. Pri tem seveda zavzame n vrednosti $1, 2, \dots, l$ pa $0, 1, \dots, n-1$.

V atomu z Z elektroni je valovna funkcija, ki reši Schroedingerjevo enačbo z efektivno potencialno energijo produkt Z enodelčnih funkcij, energija atoma pa vsota Z enodelčnih energij.

Kako je $W_{n,l}$ odvisna od obeh kvantnih števil, lahko kvalitativno ugotovimo z naslednjim razmislekom. Pri obravnavi valovnih funkcij vodikovega atoma smo ugotovili, da je povprečni radij v izbranem stanju tem manjši, čim manjši je n , pri danem n pa narašča z naraščajočim l . Čim bližje jedru je elektron, tem manj je naboj jedra senčen z ostalimi elektroni. Zato lahko pričakujemo, da bo v stanju z $n=1$ in $l=0$ naboj jedra le malo senčen in bo $W_{1,0}$ blizu $-Z^2W_0$, kjer je $W_0 = 13,6$

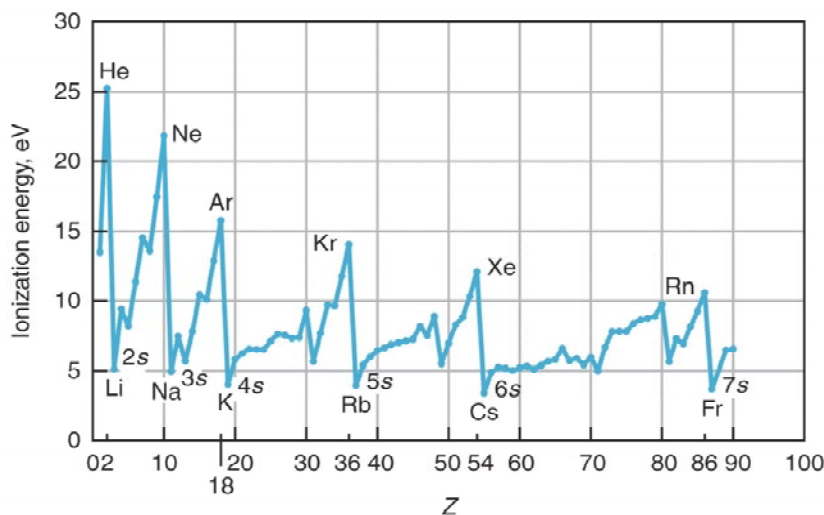
eV energija osnovnega stanja vodikovega atoma. V atomu z nabojem jedra Ze in enim elektronom imajo višja stanja energijo $-Z^2W_0/n^2$, zaradi senčenja pa je v mnogoelektronskem atomu $W_{n,0} > -Z^2W_0/n^2$. Pri danem n je naboj jedra tem bolj senčen, čim večji je l , zato energija $W_{n,l}$ narašča z l . Nekoliko podrobnejši pregled vrednosti enodelčnih energij bomo prikazali nekoliko kasneje.

Preden pojasnimo, kako dobimo najustreznejšo efektivno potencialno energijo V_{eff} , opišimo še eno lastnost elektronov, ki je za razumevanje zgradbe snovi osnovnega pomena.

9.2 Paulijevo izključitveno načelo

Recimo, da poznamo enodelčna stanja ϕ_{n,l,m_l,m_s} in ustrezne enodelčne energije $W_{n,l}$. Poskusimo sestaviti osnovno stanje atoma. To mora imeti najmanjšo možno energijo. Poskusimo tako, da postavimo vse elektrone v stanje z najmanjšo enodelčno energijo $W_{1,0}$. Njena absolutna vrednost po gornjem razmisleku narašča z Z nekoliko počasneje kot Z^2 , vsekakor pa pričakujemo, da z Z monotono narašča. Zato bi morala z Z naraščati tudi ionizacijska energija atoma.

Izmerjene vrednosti ionizacijske energije, to je energije, ki moramo dovesti atomu, da odtrgamo en elektron, kaže slika.



Vidimo, da znotraj ene vrstice periodnega sistema ionizacijska energija sicer narašča, vendar v naslednji vrstici spet pade in v povprečju čez ves periodni sistem z Z celo nekoliko pada. Od tod vidimo, da se vsi elektroni ne nahajajo v najnižjem enodelčnem stanju.

Uganko reši Paulijevo *izključitveno načelo*. Po njem je lahko v izbranem enodelčnem stanju le en elektron hkrati, povedano nekoliko drugače, posamezni elektroni morajo biti v enodelčnih stanjih, ki se razlikujejo vsaj po enem kvantnem številu.

Izključitveno načelo velja za vse delce s polovičnim spinom, ki jim pravimo tudi *fermioni*. Taki so na primer tudi protoni in nevtroni, ki imajo oboji spin $1/2$. Za delce s celoštevilčnim spinom, ki jih imenujemo *bosoni*, izključitveno načelo ne velja, teh je v istem stanju lahko več.

Izključitveno načelo je posledica tega, da v kvantni mehaniki ne moremo razločevati enakih delcev. Zaradi načela nedoločenosti namreč ne moremo posameznim delcem določiti ob vsakem trenutku njihovega položaja, ker bi tedaj natanko poznali tako položaj kot hitrost in s tem gibalno količino. Zato delcem ne moremo slediti. Zaradi nerazločljivosti mora imeti valovna funkcija $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)$ za več enakih delcev določeno simetrijo. Vseeno mora biti, v kakšnem vrstnem redu nastopajo delci v valovni funkciji. Same valovne funkcije ne moremo meriti, pač pa je merljiv njen absolutni kvadrat, zato mora biti $|\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z)|^2$ neobčutljiv na poljubno permutacijo delcev. Sama valovna funkcija se pri zamenjavi delcev lahko ne spremeni ali pa lahko zamenja predznak. Pri tem nastopita v naravi dve možnosti. Pri delcih s celoštevilčnim spinom - bosonih - se valovna funkcija ne spremeni pri poljubni permutaciji delcev, pri delcih s polštevilčnim spinom - fermionih - pa valovna funkcija zamenja predznak pri vseh lihih permutacijah delcev. Lihe so tiste permutacije, ki jih dobimo z lihimi številom zamenjav parov delcev. Za valovne funkcije bosonov pravimo, da so simetrične na zamenjavo delcev, za fermione pa antisimetrične.

Na primeru dveh delcev pokažimo, da iz antisimetričnosti valovne funkcije sledi izključitveno načelo. Valovno funkcijo dveh delcev v dveh enodelčnih stanjih smo zapisali kot produkt $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$. Vendar taka valovna funkcija ni niti simetrična niti antisimetrična na zamenjavo obeh delcev, če sta ϕ_1 in ϕ_2 različni funkciji. Zato preprost produkt enodelčnih valovnih funkcij ne more biti valovna funkcija za dva enaka delca. Vendar lahko dobimo valovno funkcijo z ustrezno

simetrijo na zamenjavo delcev s superpozicijo

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \pm \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)]$$

Taka valovna funkcija še vedno reši Schroedingerjevo enačbo z efektivno potencialno energijo in je za znak $+$ simetrična na zamenjavo delcev, za znak $-$ pa antisimetrična. Konstanta A poskrbi za normalizacijo. Očitno je, da je za antisimetrično kombinacijo v primeru, da je $\phi_1 = \phi_2$, valovna funkcija $\psi = 0$ povsod, stanja z dvema fermionoma v istem enodelčnem stanju torej ni.

V primeru več fermionov lahko sestavimo valovno funkcijo v obliki Slaterjeve determinante:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_Z) = \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_Z) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_Z(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_Z(\mathbf{r}_Z) \end{vmatrix}$$

Determinanta ima natanko zahtevano lastnost: če zamenjamo dva stolpca, se pomnoži z -1 in če sta dve vrstici enaki, to je, če sta dva delca v istem stanju, je determinanta identično enaka nič.

Sedaj lahko razložimo tudi, kako dobimo najboljše efektivno potencialno energijo za večelektronski atom. Račun začnemo s primerno začetno porazdelitvijo naboja $Z - 1$ elektronov, na primer enakomerno, in iz enačbe 9.1 izračunamo prvi približek enodelčnih valovnih funkcij ϕ_{n,l,m_l} . Nato iz njih sestavimo skupno valovno funkcijo v obliki Slaterjeve determinante in izračunamo novo porazdelitev naboja in novo V_{eff} . Ponovno rešimo enačbo 9.1 in dobimo izboljšane ϕ_{n,l,m_l} . Postopek ponavljamo toliko časa, da se V_{eff} ne spreminja več. Tedaj pravimo, da smo dobili *samouklajeno* efektivno potencialno energijo. Celoten postopek se imenuje Hartree-Fockov račun.

9.3 Osnovno stanje atomov in periodni sistem

Strukturo atomov v osnovnem stanju dobimo tako, da v enodelčna stanja ϕ_{n,l,m_l,m_s} postavimo elektrone. Zapolniti moramo vsa stanja z

najnižjo energijo, pri čemer ne sme biti v nobenem stanju več kot en elektron.

Stanjem z enakima n in l pravimo *podlupina*. V vsaki podlupini je lahko $2l + 1$ elektronov. Podlupine imajo posebne oznake: navedemo glavno kvantno število n , namesto l pa podlupino označimo s črkami. Vrednost $l = 0$ označimo s s , $l = 1$ s p , $l = 2$ z d , $l = 3$ s f , naprej pa gredo oznake po abecedi, torej $l = 4$ ustreza g in tako naprej. Podlupino z $n = 3$ in $l = 2$ tako označimo kot $3d$.

Navedbi števila elektronov v vseh podlupinah pravimo *konfiguracija*. Konfiguracijo osnovnega stanja dobimo tako, da zapolnimo vse podlupine z najnižjo energijo. Za to moramo vedeti, kako si sledijo podlupine po energijah. Zaporedje, dobljeno z računi in poskusi, je naslednje:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, (4s, 3d), 4p, (5s, 4d), 5p, (6s, 4f, 5d), 6p, (7s, 5f, 6d), \dots$$

Da je na primer podlupina $4s$ pred $3d$, je posledica tega, da je naboj jedra za velike l bolj senčen. Podlupine v oklepajih imajo energijo zelo blizu skupaj in je pri nekaterih atomih vrstni red tudi zamenjan. Tako se na primer najprej zapolni $4s$ podlupina, nato se polni $3d$ podlupina, vendar se pri bakru $3d$ podlupina povsem zapolni z 10 elektroni, en elektron pa gre v $4s$ podlupino. Elektroni v najvišji, zunanji, podlupini so odgovorni za kemijske lastnosti atomov.

V zaporedju energij podlupin je energija zapolnjene p podlupine vedno precej nižja od naslednje podlupine. Zapolnjene np so zato posebno stabilne in zelo nerade tvorijo kemijske vezi. Elementi z zapolnjeno np podlupino so žlahtni plini in zaključujejo vrstico v periodnem sistemu.

Elektronske konfiguracije elementov v periodnem sistemu so navedene v tabeli. Število elektronov v podlupini navedemo kot gornji indeks k oznaki podlupine. Oznaka elementa v oglatem oklepaju pomeni konfiguracijo tega elementa.

$Z = 1$	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$[\text{He}] 2s^1$
4	Be	$[\text{He}] 2s^2$
5	B	$[\text{Be}] 2p^1$
6	C	$[\text{Be}] 2p^2$
7	N	$[\text{Be}] 2p^3$
8	O	$[\text{Be}] 2p^4$
9	F	$[\text{Be}] 2p^5$
10	Ne	$[\text{Be}] 2p^6$
11	Na	$[\text{Ne}] 3s^1$
12	Mg	$[\text{Ne}] 3s^2$
13	Al	$[\text{Mg}] 3p^1$
14	Si	$[\text{Mg}] 3p^2$
15	P	$[\text{Mg}] 3p^3$
16	S	$[\text{Mg}] 3p^4$
17	Cl	$[\text{Mg}] 3p^5$
18	Ar	$[\text{Mg}] 3p^6$
19	K	$[\text{Ar}] 4s^1$
20	Ca	$[\text{Ar}] 4s^2$
21	Sc	$[\text{Ca}] 3d^1$
22	Ti	$[\text{Ca}] 3d^2$
23	V	$[\text{Ca}] 3d^3$
24	Cr	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$
25	Mn	$[\text{Ca}] 3d^5$
26	Fe	$[\text{Ca}] 3d^6$
27	Co	$[\text{Ca}] 3d^7$
28	Ni	$[\text{Ca}] 3d^8$
29	Cu	$[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
30	Zn	$[\text{Ca}] 3d^{10}$
31	Ga	$[\text{Zn}] 4p^1$
32	Ge	$[\text{Zn}] 4p^2$
33	As	$[\text{Zn}] 4p^3$
34	Se	$[\text{Zn}] 4p^4$
35	Br	$[\text{Zn}] 4p^5$
36	Kr	$[\text{Zn}] 4p^6$

Posebej preprosti so elementi, ki imajo v zunanji s podlupini le

en elektron ali pa jim en elektron manjka do zapolnjene p podlupine. Ti tvorijo alkalne in halogene elemente. Za prve je značilno, da imajo majhno ionizacijsko energijo in zato zlahka oddajo en elektron, za druge pa, da radi sprejmejo en elektron - imajo veliko *elektronsko afiniteto*. To je energija, ki se sprosti, ko nevtralnemu atomu dodamo še en elektron.

Elementom, pri katerih se polni podlupina d , pravimo prehodni elementi. Ker je število elektronov v zunanji podlupini veliko in ker pri kemijskih vezeh pogosto lahko sodelujejo tudi elektroni iz podlupine s , imajo prehodni elementi bogate kemijske lastnosti. V peti in šesti vrsti periodnega sistema se vrinejo še elementi, pri katerih se polni podlupina f . To so redke zemlje in aktinidi. Njihova kemija je še bolj zapletena.

9.4 Vrtilna količina atomov

Skupna vrtilna količina atoma je vsota tirnih in spinskih vrtilnih količin vseh atomov. Ni vseeno, v kakšnem vrstnem redu seštejemo vse prispevke. Za lahke in srednje težke atome najprej seštejemo vse trine vrtilne količine v skupno tirno vrtilno količino \mathbf{L} , ki jo določa kvantno število velikosti vrtilne količine L , in vse spinske vrtilne količine v skupno spinsko vrtilno količino \mathbf{S} z velikostjo S . Celotna vrtilna količina atoma \mathbf{J} je potem vsota $\mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Za težke atome je boljše najprej sešteti spinsko in tirno vrtilno količino posameznega elektrona, te pa potem v skupno vrtilno količino atoma.

Vrnimo se k lahkim atomom. Pri dani konfiguraciji lahko dobimo v splošnem več možnih vrednosti za L , S in J . Zato moramo pri stanju atoma navesti tudi ta kvantna števila. Iz zgodovinskih razlogov jih označimo tako, da navedemo z veliko črko oznako za L , desno spodaj navedemo J , levo zgoraj pa *multipletnost* $2S + 1$. Tako na primer stanje z $L = 1$, $S = 3/2$ in $J = 1/2$ označimo ${}^4P_{1/2}$.

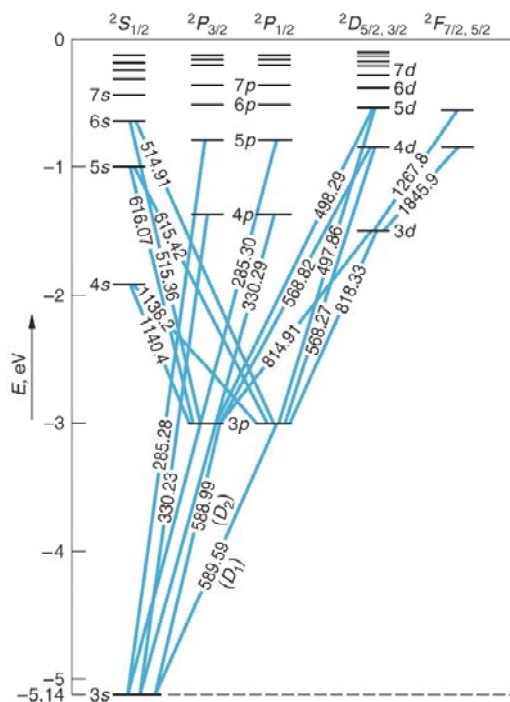
Energija stanj je odvisna tudi od S , L in J . Najbolj nanjo vpliva \dot{S} . To je posledica preostanka medelektronskih interakcij, ki smo jih v približku neodvisnih elektronov le delno upoštevali. Elektrostatična odbojna energija elektronov je tem manjša, čim bolj so elektroni v povprečju narazen. Vzemimo za primer, da imamo dva elektrona. Skupni spin S je lahko 0 ali 1. Če je $S = 1$, morata biti elektrona v istem spinskem stanju, zato morata imeti različni prostorski valovni

funkciji, da ni kršeno izključitveno načelo, to pa pomeni, da sta elektrona v povprečju bolj razmaknjena in je njuna medsebojna elektrostatična energija manjša kot za stanje z $S = 0$. Tako imamo pravilo, da imajo stanja iste konfiguracije z večjim S manjšo energijo. Razlika energij za različne S je lahko reda velikosti 1 eV. Podobno velja, da je pri izbrani konfiguraciji in S energija tem manjša, čim večja je skupna tirna vrtilna količina, vendar je odvisnost energije od L šibkejša kot od S .

Zaradi sklopitve med spinsko in tirno vrtilno količino so stanja razcepljena še po velikosti skupne vrtilne količine J . Temu razcepu, ki je pri težjih atomih precej večji kot pri vodiku, pravimo tudi *fina struktura*.

9.5 Spektri atomov

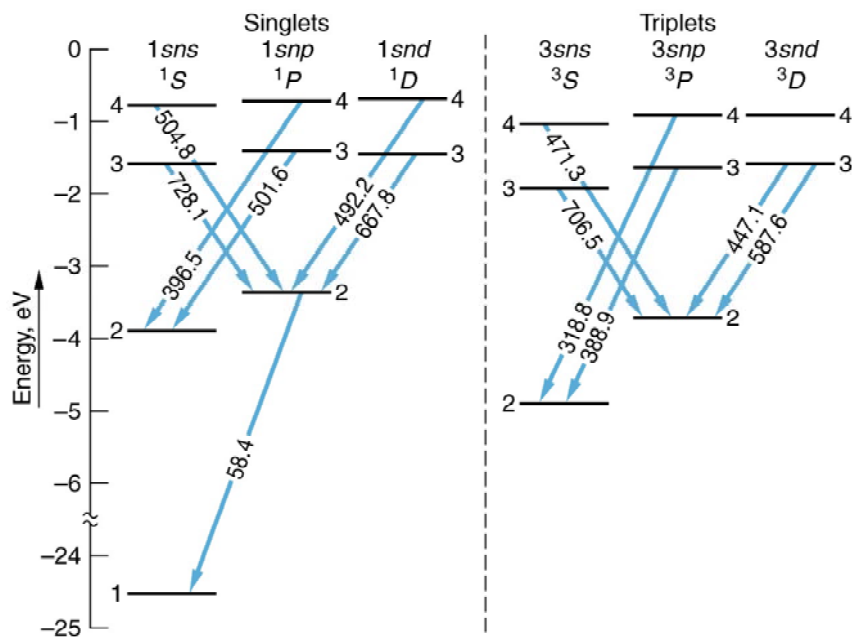
Vidne spektre atomov določajo vzbujena stanja, pri katerih je en zunanji elektron v višjem enodelčnem stanju. Zaradi velikega števila možnih konfiguracij in vrednosti S , L in J so spektri vzbujenih stanj večine atomov precej zapleteni. Zato si oglejmo le najpreprostejše, to je spektre alkalnih kovin, ki imajo le en zunanji elektron.



Slika kaže vzbujena stanja natrija. V osnovnem stanju je zunanji elektron v stanju $3s$. Prvo vzbujeno stanje je $3p$, ki je okoli 2 eV nad osnovnim in je zaradi sklopitve spin-tir še razcepljeno v dve stanji z $j = 1/2$ in $j = 3/2$. Prehoda iz tega para stanj v osnovno z valovnimi dolžinama 589 nm in 589,6 nm dajeta svetlobi, ki jo sevajo Na atomi, značilno rumeno barvo. Ostala stanja na sliki imajo pričakovane značilnosti enodelčnih stanj. Energija narašča z naraščajočim n , vendar zaradi različnega senčenja odvisnost ni $1/n^2$. Pri danem n imajo stanja z večjim l večjo energijo, spet zato, ker je v stanjih z večjim l naboj jedra bolj senčen. Tako ima stanje $3d$ večjo energijo kot stanje $4s$. Na sliki so označeni tudi prehodi, ki so dipolno dovoljeni, torej kjer je $\Delta l = \pm 1$. Podobno sliko dobimo za vse alkalne elemente. Pri K je na primer prvo vzbujeno stanje $4p$, ki je 1,62 eV nad osnovnim stanjem $4s$, zato je ustrezna črta rdeča.

Poglejmo še spekter helija, ki ima dva elektrona v $1s$ podlupini. V osnovnem stanju morata seveda imeti nasprotna spina in je $S = 0$, v vzbujenem stanju pa je en elektron v nekem višjem enodelčnem stanju

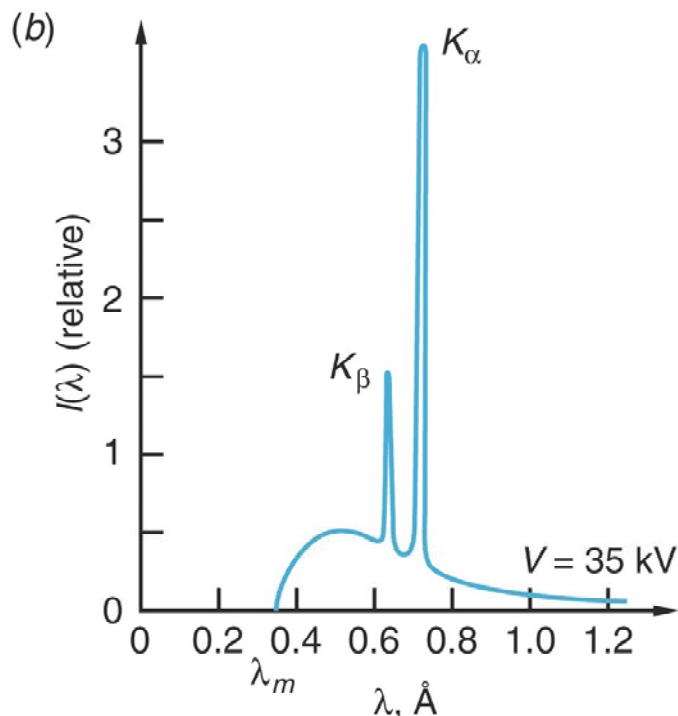
in sta lahko spina vzporedna ali nasprotna, tako da je za vsako vzbujeno konfiguracijo lahko $S = 0$ ali $S = 1$. Prvim stanjem pravimo *singletna*, drugim pa *tripletna*. Po ugotovitvah v prejšnjem razdelku je energija tripletnih stanj nižja kot energija ustreznih singletnih stanj.



Prehodi med tripletnimi in singletnimi stanji so dipolno prepovedani, ker se pri dipolnih prehodih spin ne more spremeniti. V prvem vzbujenem stanju, ki je približno 20 eV nad osnovnim, je en elektron v $2s$ podlupini, to je, $l = 0$. Ker mora biti pri dipolnih prehodih $\Delta l = \pm 1$, je prehod iz prvega vzbujenega stanja v osnovno prepovedan in je prvo vzbujeno stanje zelo dolgoživo. Za taka dolgoživa stanja, iz katerih elektron ne more preiti v nižje stanje z dipolnim sevanjem, pravimo, da so metastabilna.

9.5.1 Rentgenski spektri

V spektrih rentgenske svetlobe, ki nastane v katodni cevi, ko se elektroni z energijo nekaj deset keV zaletijo v anodo, dobimo poleg zveznega dela tudi karakteristične črte, ki so značilne za izbrano anodo. Slika kaže spekter molibdena.



Pri trkih z atomi v anodi lahko elektroni z dovolj energije izbijejo elektron iz notranjih podlupin. V prasto stanje lahko potem s sevanjem svetlobe preide elektron iz višje podlupine. Največjo energijo prehoda dobimo, če je elektron izbit iz najbolj notranje lupine, pri kateri je $n = 1$. V rentgenski spektroskopiji to lupino označujejo s črko K, lupino $n = 2$ z L in tako naprej. V prazno stanje v lupini K lahko preide elektron iz katerekoli višje lupine. Prehod z $n = 2$ označujejo s K_{α} , z $n = 3$ pa s K_{β} .

V ionu z nabojem jedra Ze_0 in enim elektronom je energija stanj sorazmerna z Z^2 . Za stanje v lupini K je naboj jedra le malo senčen, zato pričakujemo, da bo odvisnost energije od Z podobna. Meritve pokažejo, da velja Mosleyev zakon

$$\frac{1}{\lambda_{K_{\alpha}}} = \frac{(Z - 1)^2}{\lambda_0}$$

kjer je $\lambda_0 = 121 \text{ nm}$, kar ustreza $3/4 W_0 = 10,2 \text{ eV}$.

Prazno stanje lahko nasatane tudi v lupini L ali višje. Tedaj je seveda energija fotona, ki se izseva pri tem, ko v prazno stanje preide elektron iz višje lupine, manjša. Ustrezne črte v rentgenskem spektru imajo oznake L, M,...

Če s snopom rentgenske svetlobe svetimo na snov, lahko svetloba izbije elektrone iz atomov. Pojav že poznamo - to je fotoefekt. Foton mora seveda imeti dovolj energije, da lahko izbije elektron iz neke lupine. Verjetnost za fotoefekt je največja za elektrone, ki so najtesneje vezani na jedro, zato fotoni dane energije izbijejo predvsem elektrone iz najnižje lupine, za katero imajo dovolj energije. Verjetnost za fotoefekt se tudi zmanjšuje, ko energija fotona narašča nad prag za fotoefekt na dani lupini.

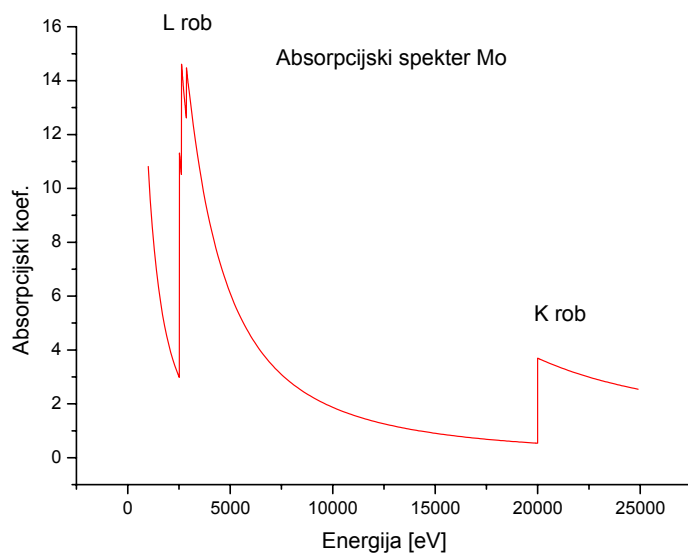
Zaradi fotoefekta snop rentgenske svetlobe pri prehodu skozi snov slabi - svetloba se absorbira. Na tanki plasti snovi je zmanjšanje gostote svetlobenga toka sorazmerno z gostoto toka in debelino, sorazmernostni koeficient pa je odvisen od snovi:

$$dj = -\mu j dx$$

μ je *absorpcijski koeficient*. Na debeli plasti snovi gostota toka pojema eksponentno:

$$j = j_0 e^{-\mu x}$$

Slika kaže odvisnost absorpcijskega koeficienta od energije svetlobe za molibden. Pri energijah fotonov nad 20 keV se absorpcija zvezno zmanjšuje, pri 20 keV ima vrh, pod katerim strmo pade na precej manjšo vrednost, nato zopet narašča do naslednjega vrha, pod katerim spet strmo pade. Vrh absorpcije pri najvišji energiji je posledica fotoefekta na lupini K, zato mu parvimo K rob, naslednji rob je L rob in tako naprej. Vidimo tudi, da tvorijo L rob trije bližnji robovi, ki so posledica tega, da imamo v lupini L stanja s in p , ki se lahko razlikujejo še po skupni vrtilni količini.



Za energijo K roba tudi velja Mosleyev zakon, le da mora imeti za fotoefekt foton dovolj energije, da izbiže elektron iz atoma v nevezano stanje, zato je energija K roba za faktor $4/3$ večja od K črte v emisijskem spektru. Za valovno dolžino K roba torej velja

$$\frac{1}{\lambda_K} = \frac{(Z - 1)^2}{\lambda_m}$$

kjer je $\lambda_m = 91,2$ nm. Mosleyev zakon pojasni, zakaj potrebujemo za zaščito pred rentgenskim in γ sevanjem svinec. Absorpcija je velika blizu roba K, ki je za svinec, neradioaktiven element z največjim Z , pri energiji okoli 100 keV.