

Физичка хемија 2

за студијски програм Хемичар (022Н1)

шк. 2019/2020

11. Структура и спектри атома са више електрона.
Изградња Периодног система елемената.

1. април 2020.

Проф. др Гордана Ћирић-Марјановић

Struktura i spektri atoma sa više elektrona

Šredingerova jednačina za višeelektronske atome veoma je komplikovana zbog toga što svi elektroni međusobno interaguju, pa se u jednačini pojavljuju članovi koji potiču od elektron-elektron interakcije.

Potencijalna energija elektrona postaje

$$V = - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_o r_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_o r_{ij}} \quad (1)$$

Prva (leva) suma je **ukupna privlačna interakcija** između elektrona (koji je na rastojanju r_i od jezgra) i jezgra, a druga suma (desni član) predstavlja **ukupnu odbojnu interakciju** između svaka dva elektrona koji su na međusobnom rastojanju r_{ij} , gde je $i \neq j$.

Analitičko rešenje Šredingerove jednačine sa ovako komplikovanim članom potencijalne energije se ne može odrediti, tj. ne mogu se dati analitički izrazi za orbitale i energije. U ovim slučajevima u kvantnoj mehanici koriste se približne metode rešavanja.

Na primer, za helijumov atom (koji ima dva elektrona) Šredingerova jednačina ima oblik

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi \epsilon_o} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_o r_{12}} \right] \Psi (r_1, r_2) = E \Psi (r_1, r_2)$$

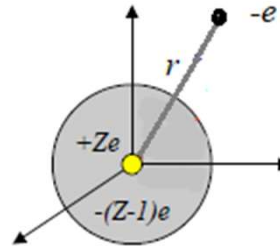
gde su r_1 i r_2 rastojanja pojedinih elektrona od jezgra, a r_{12} međusobno rastojanje elektrona.

Spektri atoma alkalnih metala

Alkalni metali imaju jedan valentni (s) elektron- tzv. **optički elektron**, koji svojim prelazima određuje optički spektar atoma.

Jedan od modela za izračunavanje energijskih nivoa alkalnih metala je sledeći: valentni elektron se kreće u polju jezgra i u usrednjenom efektivnom polju sferne simetrije ostalih, unutrašnjih elektrona kojih ima (Z-1), a koje opada sa porastom rastojanja od jezgra. Ukupna potencijalna energija je data izrazom

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + V_{\text{dod}}(r)$$



Prvi član sleva je dejstvo jezgra naelektrisanja Z na valentni elektron, a drugi je dejstvo naelektrisanja $\sigma(r)$ svih elektrona u sferi radijusa r, koji zaklanjaju jezgro i na taj način smanjuju njegovu privlačnu silu na posmatrani valentni elektron (zato dodatni član ima znak +).

Prethodni izraz se može napisati i kao

$$V(r) = V_{\text{ef}} = -\frac{Z_{\text{ef}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

V_{ef} = efektivni potencijal

engl. "screening" efekat

Razlika u spektrima alkalnih metala u odnosu na spektre jednoelektronskih atoma potiče od toga što valentni elektroni, usled prisustva drugih okolnih elektrona "osećaju" efektivno naelektrisanje jezgra $Z_{\text{ef}}e$ koje je manje od Ze .

$Z_{\text{ef}}e$ je tzv. efektivno naelektrisanje jezgra ili zaklonjeno naelektrisanje jezgra. Razlika između Z i Z_{ef} zove se konstanta zaklanjanja σ :

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma$$

Konstanta zaklanjanja se razlikuje za s i p elektrone jer oni imaju različite radijalne raspodele. **S-elektroni** ulaze dublje u unutrašnje ljuske nego p elektroni i stoga osećaju **manje zaklanjanje** nego p elektroni iz iste ljuske. (Zato su s elektroni i čvršće vezani od p elektrona iz iste ljuske).

Konstanta zaklanjanja je funkcija kvantnih brojeva n i l, tako da su i energije kvantirane sa oba kvantna broja, n i l. Dakle, međuelektronsko odbijanje dovodi do **ukidanja degeneracije po kvantnom broju l**. Svaki n-nivo alkalnog metala cepa se na onoliko nl podnivoa koliko ima različitih vrednosti l za dato n. Stoga su i spektri alkalnih metala složeniji od spektara vodonika i njemu sličnih jona.

Promena konstante zaklanjanja sa porastom l, pri istom n je

$$\sigma_{ns} < \sigma_{np} < \sigma_{nd} < \sigma_{nf}$$

što znači da se efektivno naelektrisanje smanjuje sa porastom σ po istom trendu, jer je $Z_{ef} = Z - \sigma$

Posledica pomenutih efekata je da **energijski nivoi kod višeelektronskih atoma generalno ne variraju sa $1/n^2$ već na energiju utiče i kvantni broj l** preko Z_{ef} (odnosno indirektno preko konstante zaklanjanja) u izrazu za **energiju stacionarnih stanja kod alkalnih metala**:

$$E_{nl} = - \frac{\mu e^4 Z_{ef}^2}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2} = - \frac{Rhc Z_{ef}^2}{n^2}$$

Fina struktura energijskih nivoa i spektralnih linija

Kao posledica spin-orbitne interakcije tj. sprezanja (videti prezentaciju „8. Vektorski model atoma“) javlja se fina struktura (cepanje) energijskih nivoa alklnih metala, a time i fina struktura spektralnih linija. Pošto se ugaoni momenti unutrašnjih elektrona međusobno kompenzuju, cepanje energijskih nivoa atoma određeno je u potpunosti spin-orbitnom interakcijom momenata valentnog elektrona. Kvantno mehanička izračunavanja daju sledeći izraz za energije nivoa sa kvantnim brojevima j , l i s , tj. za energiju spin- orbitne interakcije:

$$E_{j,l,s} = \frac{1}{2} hcA [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

gde je A konstanta spin-orbitnog sprezanja. Energija spin-orbitne interakcije je dodatni član energiji datoj izrazom

$$E_{nl} = - \frac{\mu e^4 Z_{ef}^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = - \frac{RhcZ_{ef}^2}{n^2}$$

Pošto za dati kvantni broj l vrednost j može biti $l + \frac{1}{2}$ ili $l - \frac{1}{2}$, to se **svaki nl nivo alklnog metala cepa na dve bliske komponente, tzv. dublete, osim za slučaj kada je $l = 0$.**

Veličina cepanja nivoa usled spin-orbitalne interakcije, ΔE , određuje se iz razlike energija $E_{j,l,s}$ *gornji izraz) komponenata dubleta za $j = l + \frac{1}{2}$ i $j = l - \frac{1}{2}$.

Energija interakcije za $j = l + \frac{1}{2}$ je pozitivna, a za $j = l - \frac{1}{2}$ negativna, tako da se dubletna komponenta sa većom vrednošću j nalazi iznad, a komponenta sa manjom vrednošću j ispod položaja koji nivo ima bez spin-orbitne interakcije (videti sliku u zadatku koji sledi).

Primer

Izračunati veličinu cepanja ΔE osnovnog i prvog pobuđenog nivoa atoma litijuma usled spin-orbitne interakcije.

Rešenje

Koristićemo jednačinu za energiju nivoa sa kvantnim brojevima j, l i s

$$E_{j,l,s} = \frac{1}{2} hcA [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

U atomu litijuma **osnovno stanje** ima elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^1$. Valentni, nespareni elektron $2s$ u osnovnom stanju ima kvantne brojeve $l=0$ i $s=1/2$, pa je $j=1/2$, na sledi da je energija spin orbitnog sprezanja nula (prema gornjoj jednačini), tj. nema cepanja nivoa $2s^1$ spin-orbitnom interakcijom.

Kod **prvog pobuđenog stanja** litijuma, elektron je ekscitovan u stanje $2p$, u kome je $l=1$, $s=1/2$, a kvantni broj j ima vrednosti $l \pm s$, odnosno:

$$j = l + 1/2 = 3/2$$

$$j = l - 1/2 = 1/2,$$

tako da su energije nivoa, prema gornjoj jednačini, jednake:

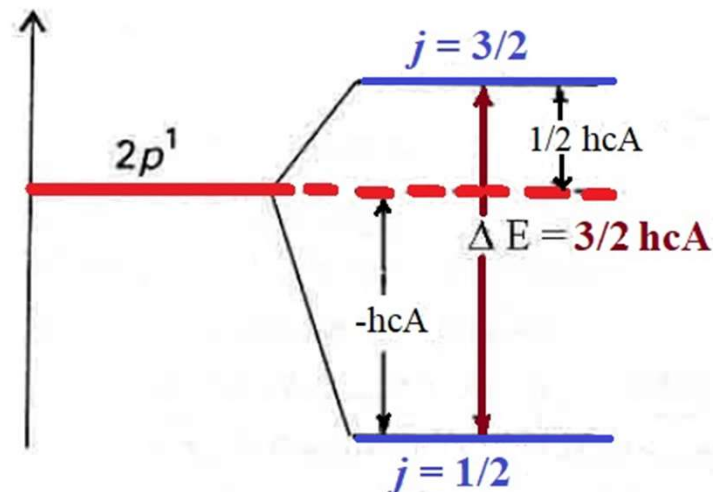
$$E_{3/2} = 1/2 hcA$$

i

$$E_{1/2} = -hcA$$

Stoga je **veličina cepanja energijskog nivoa $2p$** jednaka:

$$\Delta E = E_{3/2} - E_{1/2} = 3/2 hcA$$



SLIKA. Cepanje energijskog nivoa $2p$ usled spin-orbitne interakcije.

Osnovni principi izgradnje Periodnog sistema

1. Paulijev princip isključenja
2. Hundovo pravilo

Paulijev princip isključenja: Jednu istu orbitalu ne mogu zauzeti više od dva elektrona, a kada dva elektrona zauzimaju jednu orbitalu njihovi spinovi moraju biti spareni (antiparalelni).

Ovaj princip je ključan u objašnjavanju strukture kompleksnih atoma (višeelektronskih). Ovim principom određen je maksimalan broj elektrona u degenerisanim orbitalama (po kvantnom broju m) određenog l , dat u tabeli ispod.

s (1 orbitala)	p (3 orbitale)	d (5 orbitala)	f (7 orbitala)
2	6	10	14

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja atoma **vodonika** je $1s^1$, dakle jedan elektron je u $1s$ orbitali ($n=1$, $l=0$, $m_l=0$).

Kod atoma **helijuma (He)**, sa $Z=2$, dodaje se još jedan elektron u $1s$ orbitalu, pa He ima elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja $1s^2$.

Kod narednog elementa **litijuma (Li)**, sa $Z=3$, dva elektrona popunjavaju $1s$ orbitalu, a treći elektron ne može im se pridružiti u ovoj orbitali, na osnovu Paulijevog principa isključenja. Treći elektron ulazi u narednu dostupnu orbitalu, a to je $2s$ orbitala. $1s$ orbitala je kod litijuma potpuno popunjena ($1s^2$), odnosno K ljuska je kompletna – kaže se da dva elektrona u $1s$ orbitali formiraju **zatvorenu ljusku**. Elektronska konfiguracija osnovnog stanja **Li** je $1s^2 2s^1$.

Generalni redosled energija podljusaka u višeelektronskim atomima je sledeći

$$s < p < d < f$$

Elektroni u poslednjoj ljusci zovu se valentni elektroni. Oni su najodgovorniji za formiranje hemijskih veza atoma. Kod litijuma treći elektron u 2s orbitali je valentan elektron.

Redosled popunjavanja orbitala je

1s 2s 2p 3s 3p **4s 3d** 4p 5s 4d 5p 6s ...

Popunjavanje se dešava tako da se dobija uvek elektronska konfiguracija najniže energije, čime i atom ima najmanju energiju.

Niža vrednost glavnog kvantnog broja ne znači obavezno i nižu vrednost energije. Tako, orbitala 4s ima nižu vrednost energije od 3d.

Kod 4s zbir ($n + l$) je manji ($4 + 0 = 4$) nego kod 3d ($3 + 2 = 5$), orbitala 4s se popunjava pre 3d orbitale. Slično je i kod 5s i 4d orbitala...

Razmotrimo sada **ugljenik** ($Z = 6$). Najpre se popunjavaju $1s^2$ i $2s^2$ orbitale a zatim još dva elektrona treba da popune 2p orbitalu. Da li će redosled popunjavanja biti $1s^2 2s^2 2p_x^2$ ili možda $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$? Ovo pitanje rešava Hundovo pravilo, još jedan princip izgradnje Periodnog sistema.

Hundovo pravilo odnosi se na popunjavanje degenerisanih orbitala (po kvantnom broju m) i glasi:

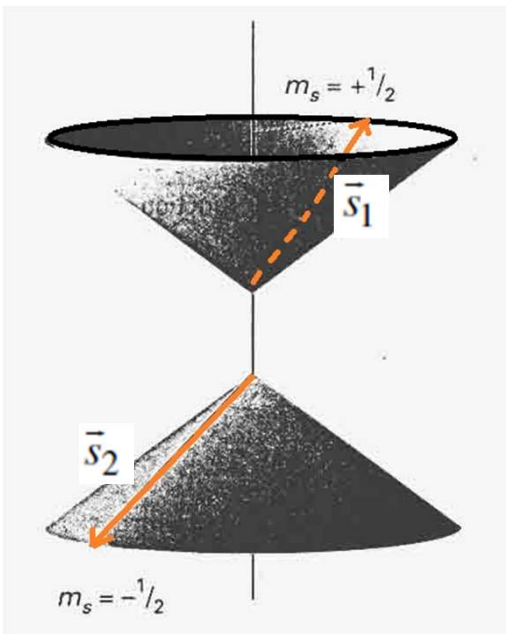
Atom u svom osnovnom stanju zauzima (bira) konfiguraciju sa najvećim brojem nesparenih elektrona.

Prema ovom pravilu, elektronska konfiguracija C atoma je: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$.

U ovom slučaju energija je niža nego kada bi spinovi bili spareni u konfiguraciji $1s^2 2s^2 2p_x^2$ (nespareni elektroni u dvema različitim degenerisanim orbitalama se manje međusobno odbijaju).

Elektrone sa sparenim spinovima (tj. antiparalelnim spinovima) označavamo sa $\uparrow\downarrow$, oni imaju ukupan (neto) spinski ugaoni moment jednak nuli. Kod jednog od njih je $m_s = +\frac{1}{2}$, a kod drugog $m_s = -\frac{1}{2}$, a vektori \vec{S} su orjentisani na odgovarajućim konusima kao na Slici tako da je rezultujući spin jednak nuli (spin jednog elektrona poništen je spinom drugog)

odnosno po vektorskom modelu zbir vektora s_1 i s_2 je nula.



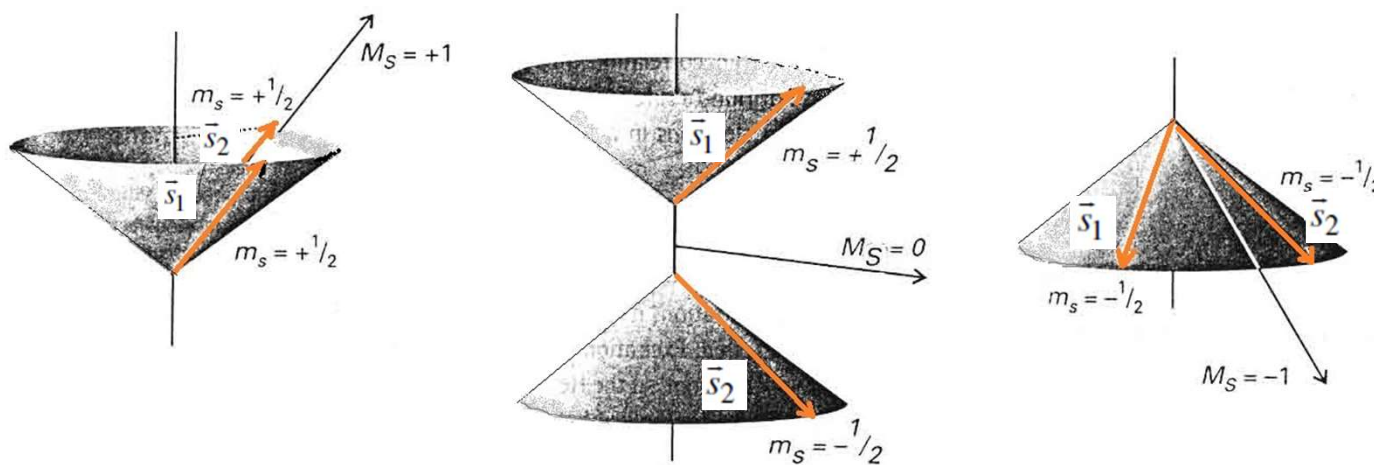
Slika Elektroni sa sparenim spinovima imaju rezultujući (ukupan) spinski ugaoni moment \vec{S} jednak nuli, tj. $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 = 0$, gde su \vec{s}_1 i \vec{s}_2 vektori spinskih ugaonih momenata pojedinih elektrona.

Kvantni brojevi su $S = 0$ i $M_s = 0$

Singletna i tripletna stanja

Posmatrajmo energijske nivoe atoma He koji ima 2 elektrona. Osnovno stanje He je sa elektronskom konfiguracijom $1s^2$, dok je prvo pobuđeno stanje ono u kome je jedan od elektrona prešao u 2s orbitalu, odnosno $1s^1 2s^1$ konfiguracija. U pobuđenom stanju $1s^1 2s^1$ dva elektrona mogu biti **sparenih (antiparalelnih)** ili **nesparenih (paralelnih)** spinova (obeležavanje $\uparrow\uparrow$), jer ne pripadaju istoj orbitali. Oba stanja su moguća i oba mogu doprinosti spektru.

Ako su **spinovi spareni** takvo stanje je **singletno**, i tada je ukupan spinski momenat \bar{S} jednak nuli. Ukupni spinski momenat atoma dat je vektorskim zbirom $\bar{S} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2$, gde su \bar{s}_1 i \bar{s}_2 vektori spinskih ugaonih momenata pojedinih elektrona (videti Sliku na prethodnom slajdu). Ako su **spinovi nespareni** stanje se zove **tripletno**, i u tom slučaju **ukupni spinski momenat nije nula**. Ima tri načina da se ostvari ukupan spin različit od nule, vidi Sliku ispod (ali samo jedan način da se ostvari spin nula). **Stanje $1s^1 2s^1$ sa nesparenim spinovima je niže energije** od stanja sa sparenim spinovima, tj. **tripletno stanje** generalno je **niže energije** od **singletnog** stanja, za stanja iz iste konfiguracije.



SLIKA. Kada elektroni imaju **paralelne spinove**, ukupan spinski ugaoni momenat \bar{S} nije nula. Postoje tri načina da se ostvari ova rezultanta. Intenzitet vektora \bar{S} isti je kod sva tri slučaja, ali su pravci ovog vektora drugačiji. Kvantni broj S je kod sva tri slučaja jednak 1, a M_s ima jednu od vrednosti -1, 0 ili +1.

Spektri atoma sa više valentnih elektrona

Za određivanje tipova i broja stanja koja proizilaze iz date elektronske konfiguracije atoma sa više valentnih elektrona koristi se takođe vektorski model atoma i kvantni zakoni vektorskog slaganja momenata.

Kako se sprežu svi spinski i svi orbitalni ugaoni momenti svih elektrona u atomu, kada atom ima više elektrona izvan zatvorene ljuske?

Postoje dva osnovna tipa (šema) sprezanja: **Rasel-Sandersovo sprezanje**, koje je pogodna aproksimacija za opisivanje stanja većine atoma osim onih najtežih i **jj-sprezanje**, koje se koristi kod najtežih elemenata.

Ovde ćemo razmotriti Rasel-Sandersovo sprezanje.



Rasel-Sandersovo sprezanje

Kod ovog tipa sprezanja orbitalni momenti pojedinačnih elektrona ($\vec{l}_1, \vec{l}_2 \dots$) slažu se u orbitalni ugaoni momenat atoma \vec{L} . Ukupni orbitalni ugaoni moment \vec{L} atoma je:

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_n = \sum \vec{l}_i, \text{ za } n \text{ elektrona.}$$

Kvantni broj L definiše intenzitet vektora \vec{L} , a njegove orijentacije određuje kvantni broj M_L , koji može imati vrednosti $L, L-1, \dots, -L$.

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$$

Kvantni broj L zavisi od vrednosti pojedinačnih kvantnih brojeva elektrona l_1, l_2, \dots, l_n . Za slučaj dva elektrona L ima vrednosti:

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

Ako ima više od dva elektrona, na primer tri, najpre se nađu vrednosti L za ta dva elektrona po prethodnom izrazu, neka su to vrednosti L' , a zatim se kombinuje l_3 trećeg elektrona sa vrednostima L' i nalaze konačne vrednosti za L atoma.

Rasel-Sandersovo sprezanje

Spinski ugaoni momenti pojedinačnih elektrona $\vec{s}_1, \vec{s}_2, \dots$ slažu se u spinski ugaoni momenat atoma \vec{S} :

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \dots + \vec{s}_i = \sum \vec{s}_i$$

Vrednost (intenzitet) vektora \vec{S} data je izrazom:

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar$$

Ako se razmatra nekoliko elektrona, tada se nalazi kvantni broj S spinskog ugaonog momenta atoma:

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$$

gde su s_1 i s_2 spinski kvantni brojevi elektrona 1 i elektrona 2, a svaki elektron ima $s = 1/2$.

Ako su u pitanju dva elektrona biće $S = 1, 0$.

Ako se radi o tri elektrona, postupak izračunavanja S je da se na svaku od vrednosti S dobijenu za prva dva elektrona kupluje spin trećeg elektrona (analogno nalaženju L kod atoma sa tri elektrona) U tom slučaju biće $S = 1 + 1/2 = 3/2$, $S = 1 - 1/2 = 1/2$ i $S = 0 + 1/2 = 1/2$.

Rasel-Sandersovo sprežanje

Momenti \vec{L} i \vec{S} sprežu se u ukupni ugaoni momenat atoma \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Kvantni broj ukupnog ugaonog momenta atoma J ima dozvoljene vrednosti:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

i kvantira intenzitet vektora \vec{J}

$$J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

Termske oznake i selekciona pravila

Termska oznaka je simbol tipa ${}^2P_{3/2}$ koji daje sledeće informacije o stanju atoma:

1. **Veliko slovo** označava kvantni broj ukupnog orbitalnog ugaonog momenta atoma, L , tako da se, u zavisnosti od vrednosti L koriste velika slova na sledeći način:

L	0	1	2	3	4	5	6...
	S	P	D	F	G	H	I...

2. **Levi gornji indeks** označava **multipletnost** (M) terma,

$$M = 2S + 1$$

Kada je $L > S$, broj $2S + 1 = M$ je multipletnost i jednak je broju nivoa, ali to nije slučaj za $L < S$.
Kada je $L < S$, broj $(2S + 1)$ označava samo broj mogućih orijentacija spina, a ne multipletnost .

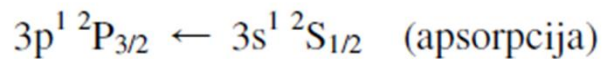
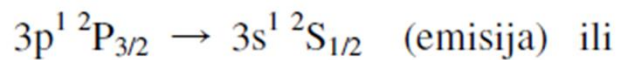
3. **Desni donji indeks** je vrednost kvantnog broja ukupnog ugaonog momenta atoma, J .

Dakle, opšti izraz za **termsku oznaku Rasel-Sandersovih stanja** je:

$${}^{2S+1}L_J = {}^M L_J$$

Kada određujemo termske oznake stanja razmatramo **samo elektrone nepopunjene ljuske (tj. elektrone van zatvorene ljuske)**, jer zatvorena ljuska ima orbitalni ugaoni moment nula .
Stanje atoma kao i spektralni prelazi, mogu se izraziti korišćenjem termskih oznaka.
Nivoi veće multipletnosti, datog L, leže ispod nivoa manje multipletnosti.

Primer prelaza, izraženog preko termskih oznaka stanja je



Po pravilu, gornji term (viši) piše se pre donjeg .

Selekciona pravila koja se primenjuju kada je Rasel-Sandersovo sprezanje važeće su sledeća:

1. $\Delta L = \pm 1$
2. $\Delta S = 0$
3. $\Delta J = 0, \pm 1$, ali je prelaz sa $J = 0$ na $J = 0$ zabranjen.

Primer 2.

Napisati termske oznake stanja za elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja natrijuma.

Rešenje

Elektronska konfiguracija osnovnog stanja atoma natrijuma, rednog broja 11 je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ što se može pisati i kao $[\text{Ne}]3s^1$. Posmatramo samo elektrone van zatvorenih ljuski, a to je kod Na jedan 3s elektron.

Zatim nalazimo vrednost S: za jedan elektron $S = s = 1/2$

i vrednost L: za jedan s elektron $l = 0, L = 0$

tako je ukupni kvantni broj $J = 1/2$.

Term simbol je $^2S_{1/2}$

Zadatak:

Termska oznaka stanja za elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja atoma Be je:

- a) $^1S_{1/2}$ b) 1S_0 c) $^2S_{1/2}$ d) $^1P_{3/2}$

Zaokružiti tačan odgovor. Redni broj berilijuma je 4.

Rešenje:

Elektronska konfiguracija je $1s^2 2s^2$

Za dva sparena s elektrona u 2s orbitali $S=0$

Svaki od 2s elektrona ima $l=0$, tj. $l_1=0$ i $l_2=0$, pa se za L iz $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$

dobija da je $L=0$, tako da iz

L	0	1	2	3	4	5	6...
S	P	D	F	G	H	I..	

 sledi da je **osnova termske oznake S**.

Iz $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ sledi $J=0$

Možemo zaključiti da je termska oznaka ($^{2S+1}L_J$) osnovnog stanja atoma berilijuma 1S_0 .

Primer 3.

Napisati termske oznake stanja za ekscitovanu konfiguraciju ugljenika $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$.

Rešenje

Razmatramo elektrone $2p^1 3p^1$

To su p elektroni, pa je

$$l_1 = 1, l_2 = 1, L = 2, 1, 0$$

$$s_1 = 1/2, s_2 = 1/2, S = 1, 0$$

Sada kombinacijom pojedinih vrednosti L i S nalazimo vrednosti kvantnog broja J :

za $L=2$ i $S=1$ $J = 3, 2, 1$ termske oznake stanja su: ${}^3D_3, {}^3D_2$ i 3D_1

za $L=2$ i $S=0$ $J=2$ termske oznake stanja su: 1D_2

za $L=1$ i $S=1$ $J = 2, 1, 0$ termske oznake stanja su: ${}^3P_0, {}^3P_1$ i 3P_2

za $L=1$ i $S=0$ $J=1$ termske oznake stanja su: 1P_1

za $L=0$ i $S=1$ $J=1$ termske oznake stanja su: 3S_1

za $L=0$ i $S=0$ $J=0$ termske oznake stanja su: 1S_0