

## Približek golega jedra oziroma neintegirajočih elektronov

Imejmo jedro z nabojem  $Z+$ , okoli katerega se giblje  $n$  elektronov. Hamiltonov operator za ta sistem v težiščnem sistemu ima obliko

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \left( -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^n \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_k - \vec{r}_l|}$$

V tem približku zanemarimo odboj med elektroni in Hamiltonov potencial se poenostavi na

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^n \left( -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m} \right) + \sum_{k=1}^n \left( -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_k} \right) = \sum_{k=1}^n H_k^0(\vec{r}_k)$$

Kjer je

$$H_k^0(\vec{r}_k) = -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_k}$$

Hamiltonov operator za elektron v okolici jedra z nabojem  $Z+$ . Ker večelektronski Hamiltonov operator sedaj ne vsebuje več členov za odboj, lahko pri reševanju stacionarne Schrödingerjeve enačbe ločimo spremenljivke in večelektronsko valovno funkcijo zapišemo kot produkt enoelektronskih valovnih funkcij

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \varphi_n(\vec{r}_n)$$

Stacionarna Schrödingerjeva enačba razpade na sistem neodvisnih enačb za enoelektronske valovne funkcije, ki pa so enostavno eksaktno rešljive kot v primeru vodikovega atoma. Posamezne enoelektronske enačbe imajo obliko

$$H_k^0 \varphi_k(\vec{r}_k) = E_k \varphi_k(\vec{r}_k)$$

Rešitve so valovne funkcije za sistem enega elektrona v okolici jedra z vrstnim številom  $Z$ . Posamezne energije so odvisne samo od glavnega kvantnega števila. Elektronsko konfiguracijo osnovnega stanja dobimo z upoštevanjem, da so elektroni fermioni in da je lahko samo en elektron v posameznem stanju. Za primer helija imamo dva elektrona na nivoju  $1s$  in sicer enega s spinom gor in drugega s spinom dol. Pri litijevem atomu pa imamo tudi dva elektrona podobno kot za helij, tretji elektron pa je v enem izmed stanj z glavnim kvantnim številom  $2$ . Energija večelektronskega sistema je enaka vsoti enoelektronskih energij

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n$$

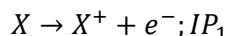
V primeru helija je ta energija enaka

$$E_{He} = E_{1s} + E_{1s}$$

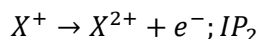
v primeru litija pa

$$E_{Li} = E_{1s} + E_{1s} + E_{2s}$$

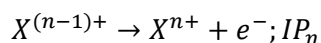
Tej energiji rečemo tudi vezavna energija elektronov ali celotna elektronska energija atoma. Vezavna energija je energija, ki jo potrebujemo, da razstavimo sistem na posamezne komponente (elektrone in jedro), ki so neskončno oddaljene med seboj. Ta ni enaka ionizacijski energiji (razen v primeru vodikovega atoma). Ionizacijska energija je najmanjša energija, ki jo potrebujemo, da odstranimo najšibkeje vezan elektron v sistemu. Prva ionizacijska energija je tako energija naslednjega procesa



Druga ionizacijska energija pa je definirana kot



in n-ta kot



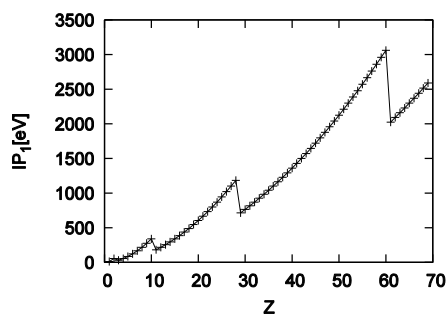
Celotno vezavno energijo atoma lahko dobimo kot vsoto vseh ionizacijskih energij. Za primer litija je celotna eksperimentalna vezavna energija vsota prve, druge in tretje ionizacijske energije.

$$E_{Li} = IP_1 + IP_2 + IP_3$$

Vidimo, da stanje atoma natančno poznamo, če vemo, v katerem stanju je posamezen elektron. Pri prehodu med dvema stanjema (izsevanju ali absorpciji fotona) je po navadi prizadet le en elektron in je energija prehoda kar enaka razliki enoelektronskih energij. Določimo lahko tudi kako dobro model golega jedra predvidi prve ionizacijske energije. Te lahko določimo tako, da spremenimo predznak vezavne energija najšibkejše vezanega elektrona, ki je enaka

$$E_n = -\frac{mZ^2 e_0^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} \approx -\frac{13,6 Z^2}{n^2} eV$$

Ko določamo to energijo upoštevamo, da je na posameznem nivoju z glavnim kvantnim številom  $n$  lahko največ  $2n^2$  elektronov. Visoke ionizacijske energije tako pričakujemo pri  $Z=2, 10, 28, 60$ , nizke pa pri  $Z=3, 11, 29, 61$ . Spodnja slika prikazuje, kako se ionizacijska energija v približku golega jedra spreminja z vrstnim številom.



Slika 1: Odvisnost ionizacijske energije od vrstnega števila.

Vidimo, da nam približek golega jedra pravilno napove prvi dve visoki ionizacijski energiji, pri nadaljnjih pa odpove, ker je zanemarjenje odboja med elektroni premočan približek. Eksperimentalno opazimo visoke ionizacijske energije za žlahtne pline pri vrstnih številih 2, 10, 18, 34, 56 itd. Pomembno pri približku pa je način, kako aproksimiramo večelektronsko valovno funkcijo z enoelektronskimi valovnimi funkcijami.