

Toplotne, električne, magnetne, optične in kemične lastnosti snovi pojasnujemo s predpostavko, da je snov zgrajena iz atomov. Naša spoznanja o atomih različnih kemičnih elementov se postopoma poglobljajo in razširjujejo. Doslej obravnavani pojavi ponujajo tele osnovne informacije o atomih:

a) Velikost atomov različnih elementov je od 0,1 do 1 nm, njihova masa pa od $2 \cdot 10^{-27}$ kg do okrog $4 \cdot 10^{-25}$ kg. Povprečna gostota mase v atomih (če je npr. snov enakomerno razdeljena po notranjosti atomov) je torej nekaj g/cm^3 , kar je enakega reda velikosti kot za snov v kapljevinskem oz. trdnem agregatnem stanju.

b) Atomi so električno nevtralni; vsebujejo pozitivni električni naboj in enako velik negativni naboj.

c) Nosilci negativnega naboja v atomih so lahki osnovni delci – elektroni; vsak elektron ima enak negativni naboj $-e_0$. Elektroni se v atomih gibljejo po zaključenih poteh na obrobju atomov, obenem se tudi vrtijo okrog lastnih osi (spin, gl. str. 103).

č) Atom kemičnega elementa z vrstnim številom Z v periodnem sistemu elementov vsebuje Z elektronov.

d) Atomi se medsebojno povezujejo v molekule in naprej v snov prek zunanjih elektronov. Ti zato odločajo o mehanskih, električnih in kemičnih lastnostih snovi.

e) Zunanje elektrone je mogoče odtrgati od atomov, s čimer se atomi ionizirajo (spremenijo v pozitivne ione).

f) Z ionizacijo se masa atoma bistveno ne zmanjša, torej elektroni bistveno ne prispevajo k masi celotnega atoma. Ta je povezana predvsem s pozitivnim električnim nabojem, ki se zadržuje v središču atoma.

Modeli zgradbe atoma

Pravkar omenjene značilnosti atomov je mogoče pojasniti s preprostim modelom, da je atom homogena kroglica z enakomerno in zvezno porazdeljenim pozitivnim nabojem, v katerem se gibljejo negativni elektroni (slika 7.1). Da pa to ni res, potrjujejo poskusi s sipanjem pospešenih elektronov in drugih električnih delcev na atomih.

Atom namreč ni toga kroglica s točno določenim premerom. Njegova oblika in velikost sta negotovi in močno odvisni od energije, s katero posamezni atomi trkajo drug ob drugega. Velikost atomov eksperimentalno določamo tako, da jih obstreljujemo s curki pospešenih elektronov ali

VII. ZGRADBA ATOMA

drugih delcev in merimo njihovo kotno porazdelitev po prehodu skozi plast atomov. Sprememba smeri vpadnih delcev je odvisna tako od njihove začetne energije kot od mase in velikosti atomov, na katerih se delci sipljejo. Seveda je dobljena ocena velikosti sipajočih se atomov odvisna tudi od vpadne energije sipanih delcev; čim večja je ta, tem manjši »efektivni« premer atomov dobimo. Tako so npr. s sipanjem počasnih elektronov na atomih ugotovili, da je efektivni premer atomov nekaj desetink nm. Toda s sipanjem zelo pospešenih elektronov (npr. z energijo več MeV) dobimo skoraj desettisočkrat manjši efektivni premer, le okrog nekaj stotink pm. Videti je, da hitri elektroni neovirano prebijajo zunanji (večji) del atoma in se sipljejo šele na izredno majhnem predelu v središču atoma. Hitri elektroni ne »vidijo« atoma kot celote, ampak le njegovo ozko središče, kjer sta zbrana ves pozitivni naboj atoma in skoraj vsa masa atoma.

Zelo ilustrativen je poskus s sipanjem žarkov alfa, ki jih sevajo nekatere radioaktivne snovi (gl. str. 234). Žarki alfa so pozitivni električni delci z nabojem $+2e_0$ in maso $4u$ (približno enako masi helijevega atoma); so več desettisočkrat manjši od atomov. Z žarki alfa obstreljujemo tanko kovinsko folijo (npr. iz zlata); v različnih smereh prepuščene žarke prestrezamo npr. s fotografsko ploščo (slika 7.2). Glede na preprost model homogenega atoma bi pričakovali, da se žarki alfa po prehodu skozi tanko folijo le malo odklonijo od vpadne smeri. Hitre delce alfa namreč odklanja le masivni atom s svojim pozitivnim nabojem, elektroni so veliko prelahki, da bi vplivali nanje. Pri enakomerno porazdeljenem pozitivnem naboju je celotna električna odbojna sila atoma prešibka (tudi če gre delec direktno skozi atom), da bi zaznavno spremenila smer žarkov. Poskus pokaže, da velika večina vpadlih delcev alfa neovirano prodre skozi folijo, kot da potujejo skozi prazen prostor. Le nekateri se odklonijo od vpadne smeri, vendar lahko tako močno, da se celo odbijejo v smeri nazaj. Kotna porazdelitev teh močno odklonjenih delcev kaže, da so zadeli ob izredno majhne »atome«, velike nekaj stotink pm.

Tovrstni poskusi nakazujejo sklep, da masa in pozitivni naboj atoma nista enakomerno porazdeljena po notranjosti atoma, temveč da sta zbrana na majhnem območju v njegovem središču, ki se imenuje **atomsko jedro (nucleus)**. Premer atomskega jedra je nekaj stotink pm.

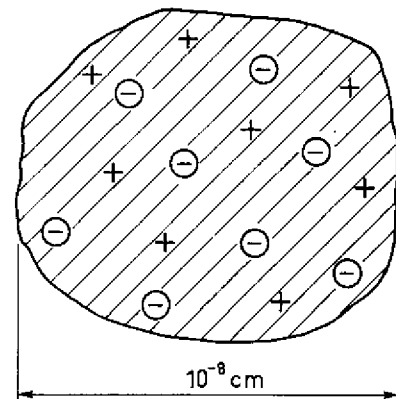
Planetarni model atoma

V tem modelu je atom sestavljen iz atomskega jedra, ki ima naboj $+Ze_0$ in v katerem je zbrana praktično vsa masa atoma, ter iz Z elektronov, ki krožijo okrog jedra podobno kot planeti okrog Sonca.

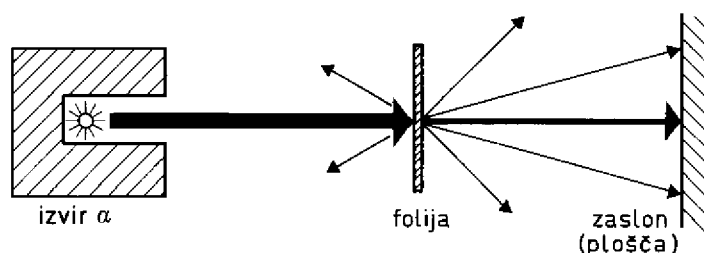
Masa atoma (okrog 10^{-25} kg) je zbita v izredno majhno prostornino atomskega jedra (okrog 10^{-36} cm³), kar daje jedru izredno veliko gostoto mase, okrog 10^{14} g/cm³. Tolikšna gostota je verjetno v notranjosti velikih zvezd, kjer je zaradi velikega (gravitacijskega) tlaka snov stisnjena tako močno, da se atomska jedra sosednjih atomov dotikajo.

Premer atomskega jedra je okrog 10 000-krat manjši od premera atoma, torej je v notranjosti atoma praktično prazen prostor. Če si zamislimo atom kot sobo $10 \times 10 \times 10$ m³, je atomsko jedro veliko kot glava bučike (1 mm³). In ta glavica vsebuje vso maso atoma! Zidovi sobe ponazarjajo plašč elektronov, ki z relativno velike oddaljenosti obdajajo atomsko jedro.

Maso elektronov lahko v primerjavi z maso atomskega jedra zanemarimo. Elektroni (predvsem zunanji) povezujejo sosednje atome in določajo mehanske, optične in električne lastnosti elementa. Elektronski plašč atomov omogoča, da je trdna snov kompaktna in celo neprozorna, četudi je v notranjosti atomov praktično prazen prostor.



slika 7.1



slika 7.2

V planetarnem modelu atoma predpostavljamo, da se elektroni gibljejo po danih tirnicah z danimi hitrostmi, podobno kot planeti krožijo okrog Sonca. Sonce privlačuje planet z gravitacijsko silo (GMm/r^2), atomsko jedro (z nabojem $+Ze_0$) pa privlačuje elektron na krožnici s polmerom r z električno silo: $F = Ze_0^2/(4\pi\epsilon r^2)$ (slika 7.3), ki vsiljuje elektronu radialni pospešek: $F = ma_r = mv^2/r$ (m = masa elektrona). Sledi zveza:

$$v^2 r = Ze_0^2/(4\pi\epsilon_0 m) \quad (7.1)$$

Vidimo, da je hitrost kroženja elektrona (v) tem večja, čim manjši je polmer tirnice. **Čim bolj je elektron oddaljen od jedra, tem šibkeje je vezan nanj in tem počasneje se giblje.**

Zaradi pogostih trkov med atomi snovi lahko pričakujemo, da se hitrost zunanjih elektronov vsakega atoma poljubno (zvezno) spreminja, kar hkrati pomeni, da se zvezno spreminja tudi polmer elektronskih krožnic (ki določajo velikost atomov). V planetarnem modelu se torej elektroni v splošnem gibljejo po poljubnih krožnicah; na vsaki od njih s hitrostjo, ki jo izračunamo z enačbo (7.1).

Kroženje elektrona je ekvivalentno nihanju električnega naboja. Po klasični teoriji elektromagnetizma (gl. III. del, str. 62) pa vsak nihajoči naboj oddaja elektromagnetne valove, katerih frekvenca je enaka frekvenci nihanja, to je frekvenci kroženja elektrona. Atomski elektroni bi torej morali nenehno oddajati elektromagnetno energijo in njihova celotna energija bi se zato morala enakomerno zmanjševati. Manjšanju energije elektronov ustreza močnejši privlak atomskega jedra. Elektroni bi se po nekakšnih spiralnih poteh približevali atomskemu jedru, dokler ne bi padli vanj.

Po planetarnem modelu naj bi torej atom stalno oddajal elektromagnetno sevanje z različnimi frekvencami (zvezni spekter), premer atoma pa naj bi se monotono zmanjševal. To se ne ujema z dejanskim stanjem. Vemo namreč, da so atomi pri normalnih pogojih stabilni in da ne sevajo. Polmeri elektronskih krožnic morajo zato biti stalni. Znano je, da atomi sevajo le, če jih kako vzbudimo, npr. če snov močno segrejemo, pri razelektrenju in podobno. Pa še takrat ne sevajo zveznega spektra, ampak le točno določene spektralne črte, ki so značilne za element. Ravno spektri svetlobe in drugih elektromagnetnih valov, ki jih sevajo vzbujeni atomi, so omogočili precejšnje izpopolnitev modela atoma.

Svetlobni spekter vodikovih atomov

Z razelektrenjem v razredčenem vodikcu prisilimo atome vodika, da sevajo raznobarvno svetlobo (gl. str. 66). S spektrometrom (npr. na uklonsko mrežico, gl. III. del, str. 160) izmerimo valovno dolžino sevane svetlobe. Ugotovimo, da je spekter sestavljen iz posameznih (diskretnih) spektral-

nih črt s točno določenimi valovnimi dolžinami; imenujemo jih črte $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, \dots, H_\infty$ (slika 7.4). Črte spektra se na kratkovalovni strani zgostijo in pri črti H_∞ preidejo v zvezni del spektra (kontinuum). Primerjajoč podatke za valovno dolžino posameznih črt vodikovega svetlobnega spektra, ugotovimo, da lahko valovno dolžino vsake črte izračunamo iz preproste enačbe:

$$1/\lambda = R(1/4 - 1/n^2) \quad (7.2)$$

Tu je $R = 1,097 \cdot 10^7/m$, n pa poljubno celo število od 3 navzgor: $n = 3, 4, 5, \dots$. Valovno dolžino črte H_α dobimo, če v zgornji enačbi izberemo $n = 3$, za črto H_β $n = 4$ itd. Mejo zveznega dela spektra dobimo za $n = \infty$: $\lambda_{H_\infty} = 4/R = 0,3646 \mu m$.

Tudi drugi enoatomni plini (npr. žlahtni plini, kovinske pare) sevajo svetlobo s črtastim spektrom. Valovne dolžine posameznih črt spektra so značilne za element in lahko z njihovo pomočjo element tudi identificiramo.

Planetarni model atoma moramo izpopolniti, da pojasnimo črtasti spekter atomov. Novi model – Bohrov model – je v bistvu še klasičen, a že upošteva nekatere kvantne značilnosti atomov.

Bohrov model atoma

Dejstvo, da atomi v normalnih okoliščinah ne sevajo, kaže, da obstajajo v atomu nekatere tirnice, na katerih so elektroni v stacionarnem stanju, to je, na katerih ne oddajajo elektromagnetne energije. Tega zaključka ni mogoče uskladiti z našimi dosedanjimi (klasičnimi) predstavami, vendar je potreben, da razložimo obstoj črtastega spektra.

Niels Bohr je svoj model atoma utemeljil s tremi postulati. Ti so se v začetku zdeli paradoksn, čeprav se je z njihovo pomočjo dalo marsikaj pojasniti. Kasneje so našli opravičilo v novi valovni mehaniki.

Bohrovi postulati:

1. Elektron se v atomu lahko giblje le po točno določenih stacionarnih tirih; označimo jih s celoštevilčnim indeksom n ($= 1, 2, \dots, \infty$). Polmer r_n posameznih tirov je določen z zahtevo, da je vrtilna količina Γ_n elektrona celoštevilčni mnogokratnik konstante $h/2\pi$. Hitrost v_n elektrona na n -tiru je torej povezana s polmerom r_n tega tira prek enačbe:

$$\Gamma_n = r_n m v_n = nh/2\pi \quad (m = \text{masa elektrona}) \quad (7.3)$$

Število n se imenuje **glavno kvantno število**.

2. Dokler se elektron giblje po danem tiru, ne seva elektromagnetne energije; njegova energija je stalna, na n -tem tiru npr. W_n .

3. Atom seva, če elektron preskoči s tira z višjo energijo na tir z nižjo energijo. Razlika energij

elektrona na obeh tirih je energija sevanega fotona ($h\nu$). Ob preskoku elektrona z n -tega tira na nižji j -ti tir se odda foton s frekvenco ν_{nj} :

$$W_n - W_j = h\nu_{nj} = hc/\lambda_{nj} \quad \text{ali} \quad 1/\lambda_{nj} = (1/hc)(W_n - W_j) \quad (7.4)$$

S tem je pojasnjena diskretnost črt sevanega spektra; ta je posledica diskretnosti energij elektrona na posameznih tirih.

Energija elektrona na n -tem tiru (W_n) je v klasični predstavi sestavljena iz kinetične energije ($mv_n^2/2$) in iz električne potencialne energije zaradi privlačne sile pozitivnega atomskega jedra in zaradi odbojne sile drugih elektronov v atomu. Potencialne energije medsebojnega učinkovanja različnih elektronov v atomu (ki se gibljejo povsem neodvisno drug od drugega) ne moremo enostavno določiti, zato je Bohrov model atoma v tej obliki primeren le za vodikov atom ($Z = 1$), ki ima en sam elektron. Bohrov model atoma je bil vpeljan predvsem zato, da se pojasni spekter vodika.

Hitrost v_n elektrona na n -tem tiru vodikovega atoma je odvisna od polmera r_n tega tira. Zvezo med njima dobimo iz enačb (7.1 in 7.3):

$$v_n = (e_0^2/2\varepsilon_0 h)/n \quad (7.5)$$

$$r_n = (\varepsilon_0 h^2/\pi m e_0^2)n^2 = r_1 n^2 \quad (7.6)$$

Polmer tira narašča s kvadratom kvantnega števila n . Prvi tir z $n = 1$ je najbližji atomskemu jedru; njegov polmer znaša:

$$r_1 = \varepsilon_0 h^2/(\pi m e_0^2) = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 53 \text{ pm}$$

Polmeri višjih tirov so: $r_2 = 4r_1$, $r_3 = 9r_1$, itd. Običajno se elektron vodikovega atoma zadržuje na najnižjem tiru s polmerom $r_1 = 53 \text{ pm}$. Premer vodikovega atoma torej znaša okrog $2r_1 = 0,1 \text{ nm}$, kar se lepo ujema z drugimi eksperimentalnimi dejstvi. Če je atom na višjih tirih, je njegov premer zelo velik, pa je zato to možno le v plinastem vodik, kjer je dovolj prostora med sosednjimi vodikovimi atomi.

Elektron (z nabojem $-e_0$) ima v kroglasto simetričnem električnem polju na razdalji r_n od naboja $+e_0$ električno potencialno energijo (gl. 1.31 in 1.33): $-e_0^2/(4\pi\varepsilon_0 r_n)$. Ta je negativna, ker se domeni, da je nič pri neskončno oddaljenem elektronu, med približevanjem jedru pa pada (je bolj in bolj negativna). Celotna energija elektrona na n -tem tiru (W_n) je vsota kinetične ($mv_n^2/2$) in električne potencialne energije:

$$W_n = mv_n^2 - e_0^2/(4\pi\varepsilon_0 r_n) = W_n = -(me_0^4/8\varepsilon_0^2 h^2)/n^2 = -13,6 \text{ eV}/n^2 \quad (7.7)$$

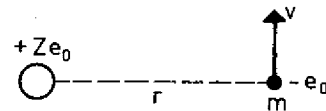
Negativna vrednost celotne energije elektrona na danem tiru pomeni, da je elektron vezan na jedro, da ni prost. Če želimo elektron sprostiti (odtrgati od jedra), moramo dovesti toliko energije, da

njegova energija ni več negativna. Energijo $-W_n$ elektrona obravnavamo kot **vezalno energijo elektrona** na n -tem tiru. Elektron na neskončno oddaljenem tiru ($n = \infty$) ima celotno energijo nič, kar pomeni, da ni vezan in da miruje; njegova vezalna energija je nič. Energija elektrona je tem bolj negativna, to je, njegova **vezalna energija je tem večja, čim bližje jedru je elektron**. Elektron vodikovega atoma se v normalnih okoliščinah zadržuje na prvem (najmanjšem in najbližjem) tiru, kjer je njegova vezalna energija največja ($= 13,6 \text{ eV}$).

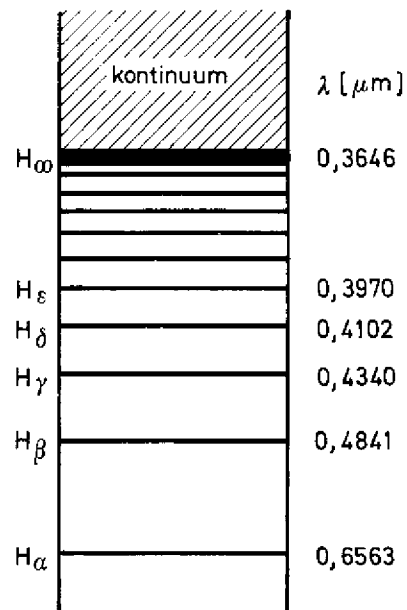
Vodikov elektron se lahko giblje le po tirih s polmeri $r_n = r_1 n^2$ ($n = 1, 2, \dots$). Večjemu tiru ustreza manj negativna energija elektrona in zato tudi manjša vezalna energija. Če elektron preskoči z višjega n -tega tira na nižji j -ti tir, odda razliko energij ($W_n - W_j$) kot foton z valovno dolžino λ_{nj} (gl. 7.4,7):

$$1/\lambda_{nj} = (me_0^4/8c\varepsilon_0^2 h^3)(1/j^2 - 1/n^2) = R(1/j^2 - 1/n^2) \quad (7.8)$$

Dobljen izraz za valovno dolžino črt, ki jih na podlagi Bohrovega modela vodikovega atoma lahko seva atomarni vodik, je povsem analogen empirični enačbi (7.2). Tudi teoretska vrednost konstante R se povsem ujema z empirično vrednostjo $1,097 \cdot 10^7/\text{m}$. Valovne dolžine svetlobnega spektra vodika (7.2) dobimo, če vzamemo $j = 2$, n pa po vrsti $3, 4, \dots, \infty$. Ta spekter torej nastane, če



slika 7.3



slika 7.4

elektroni z višjih tirov preskakujejo navzdol na drugi tir. Črta H_α ustreza preskoku s tretjega tira na drugi tir, H_β s četrtega na drugi tir itd. Meja zveznega dela spektra (H_∞) ustreza preskoku prostega, mirujočega elektrona na drugi tir. Zvezni del spektra prispevajo prosti, gibajoči se elektroni, ki jih z njihovo kinetično energijo vred zajame vodikovo jedro, da preskočijo na drugi tir. Ker je prostih elektronov v plinastem atomarnem vodikcu razmeroma malo, je zvezni del spektra šibak; težišče spektra je na črtastem delu.

Po objavi Bohrovega modela atoma so v ultravijoličnem in infrardečem delu spektra eksperimentalno odkrili še druge serije vodikovega spektra. **Prva serija** zajema črte v ultravijoličnem delu spektra; njihove valovne dolžine izračunamo z enačbo:

$$1/\lambda = R(1 - 1/n^2), \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Te črte ustrezajo preskokom elektrona z višjih tirov na najnižji, prvi tir. Energijske spremembe pri teh preskokih so največje, zato imajo emitirani fotoni največje energije (slika 7.5). **Druga serija** je že zgoraj omenjena serija v vidnem delu spektra, ki je v zvezi s preskoki elektronov na drugi tir. **Višje serije** (tretja, četrta itd.) leže v infrardečem delu spektra; sevajo jih elektroni, ki z višjih tirov preskakujejo navzdol na tretji, četrti itd. tir. Vsaka od teh serij ima svoj lasten kontinuum, ki je posledica preskokov prostih, gibajočih se elektronov na ustrezni tir.

Tiri z visokim kvantnim številom n so po energiji tako blizu drug drugemu, da se praktično ne razlikujejo. Atom z elektronom na tako visokih tirih je zato nestabilen, saj njegov elektron skoraj zvezno preskakuje na nižje tite in tako stalno oddaja fotone. Za tak atom torej lahko uporabimo planetarni model.

Bohrov model atoma razmeroma preprosto in skorajda klasično pravilno podaja valovne dolžine vseh črt vodikovega spektra. Na podlagi njegovih napovedi so celo kasneje odkrili nove serije črt v ultravijoličnem in infrardečem delu spektra. Ujemanje teoretsko predvidenih in eksperimentalno ugotovljenih črt spektra daje Bohrovemu modelu precejšnjo veljavo, čeprav je možno, da je to ujemanje zgolj slučajno. Težko si je namreč predstavljati, da elektron kroži z dano hitrostjo po danem tiru, ne da bi pri tem seval elektromagnetne valove. Ta paradoks izvira iz klasičnega obravnavanja Bohrovega modela, ki predvideva točno določene poti in hitrosti elektronov. Vemo pa, da se snovni delci pokoravajo valovni mehaniki, po kateri pa ne moremo govoriti o točno določenih poteh in hitrostih (gl. str. 176).

Gotovo je, da ima lahko elektron v atomu le točno določene energije, da je (kot pravimo) lahko le v stanjih s točno določeno energijo. Z Bohrovim modelom lahko vsaj za vodikov atom ocenimo vrednosti teh možnih energij na skoraj klasičen način, kot da elektron kroži po točno določenih

tirnicah. Elektron prav gotovo ne kroži po danih tirnicah. To predstavljamo uporabimo zgolj zato, da pravilno ocenimo valovne dolžine črt vodikovega spektra. Videli bomo, da dobimo pravilen rezultat tudi na manj slikovit, zato pa tudi manj paradoksen način kot z Bohrovim modelom.

Energijska stanja elektronov v nevodikovih atomih

Z Bohrovim modelom lahko razmeroma enostavno poiščemo stacionarna stanja elektrona le za vodikov atom, ki vsebuje en sam elektron. Pri atomih drugih elementov je problem mnogo težji, saj se okrog jedra podi več elektronov, ki učinkujejo tudi drug na drugega.

Atom elementa z vrstnim številom Z vsebuje Z negativnih elektronov in njegovo jedro ima naboj $+Ze_0$. Potencialna energija vsakega elektrona v atomu je sestavljena iz negativnega prispevka atomskega jedra (ta povečuje vezavno energijo elektrona) in iz pozitivnega deleža zaradi električne odbojnosti drugih elektronov. Zadnji delež povečuje celotno energijo vsakega elektrona (to je, zmanjšuje njegovo vezavno energijo) in je tem večji, čim več elektronov vsebuje atom.

Če zanemarimo medsebojno odbijanje elektronov, lahko v prvem približku uporabimo Bohrov model za elektron v električnem polju jedra z nabojem $+Ze_0$ (kot da drugih elektronov ne bi bilo). Polmer tira elektrona in njegovo energijo na tem tiru za atom z vrstnim številom Z lahko potem približno izrazimo z (gl. 7.6,7):

$$\begin{aligned} r_n &\approx (53 \text{ pm}/Z)n^2 \\ W_n &\approx -13,6 \text{ eV } Z^2/n^2 \end{aligned} \quad (7.9)$$

Vidimo, da je polmer elektronskih tirnic tem manjši, čim večje je vrstno število Z . Večjemu Z namreč ustreza večji pozitivni naboj atomskega jedra; jedro močnejše priteguje elektrone, ki so zato bližje jedru. Vezalna energija elektrona na danem tiru pa raste s kvadratom vrstnega števila elementa. Pričakujemo zato, da element seva fotone v splošnem s tem večjo energijo, čim večji je njegov Z . Kratkovalovno rentgensko sevanje npr. oddajajo predvsem težki elementi z velikim vrstnim številom Z (s konca periodnega sistema elementov).

Enačbi (7.9) veljata kolikor toliko dobro le za atome z enim elektronom, npr. za vodikov atom ($Z = 1$) ter za ione He^{++} ($Z = 2$), Li^{+++} ($Z = 3$) itd. Pri atomih z več elektroni pa se energijska stanja posameznih elektronov zaradi medsebojnega učinkovanja elektronov močno spremenijo in jih v splošnem ne moremo določiti po teoretski poti, marveč eksperimentalno. Kolikor mogoče natančno izmerimo valovne dolžine vseh spektralnih črt, ki jih atomi danega elementa sevajo v različnih pogojih (tudi v močnem magnetnem polju). Nato sestavimo takšno zaporedje energij W_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), da razlika med različnimi členi tega zaporedja določa energijo vseh različnih

fotonov, ki jih atomi danega elementa lahko sevajo:

$$W_i - W_j = h\nu_{ij} = hc/\lambda_{ij}$$

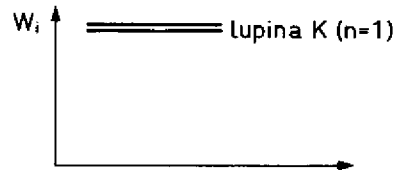
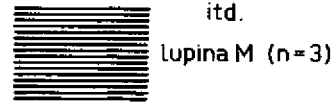
Števili i in j sta poljubni celi števili, energiji W_i in W_j sta različna člena iz zaporedja W_i in λ_{ij} je izmerjena valovna dolžina ene od sevanih spektralnih črt. Tako dobimo energije W_i vseh možnih stacionarnih stanj, ki jih atomi danega elementa lahko zasedajo.

Izkaže se, da so možna stacionarna stanja atoma razdeljena v posamezne skupine, t.i. **energijske lupine**. Posamezna stanja v posamičnih lupinah se po energiji manj razlikujejo, kot se razlikujejo stanja iz sosednjih lupin (slika 7.6). Vsaki energijski lupini pripada kot nekakšen indeks ali hišna številka ustrezno **glavno kvantno število n** . Čim večje je to število, tem višje na energijski lestvici je njegova lupina.

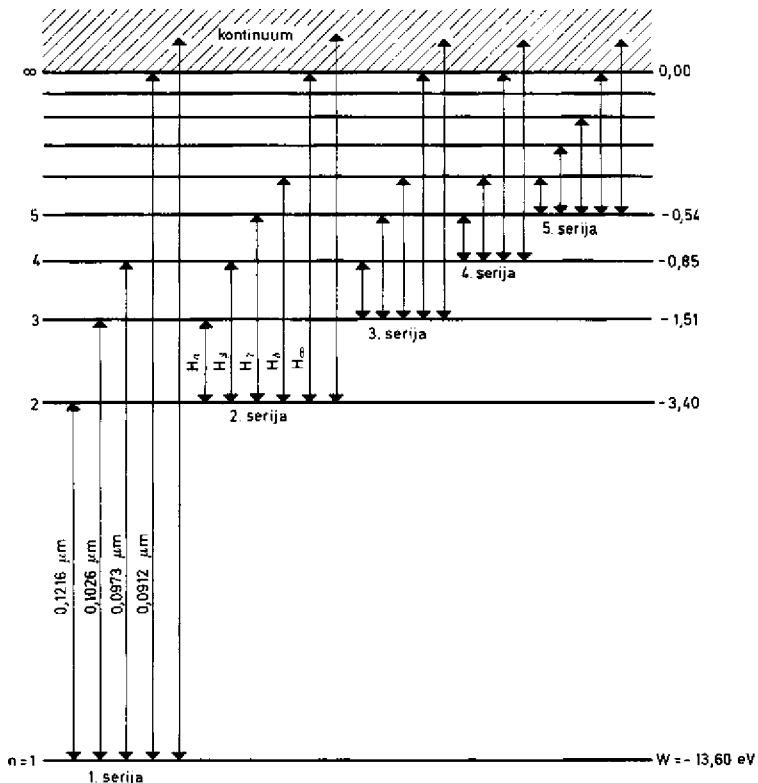
Najnižja lupina z $n = 1$ se imenuje **lupina K**; lupina z $n = 2$ je **lupina L**, z $n = 3$ **lupina M** in tako naprej po abecednem vrstnem redu.

Vsaka lupina vsebuje več energijskih stanj (**podlupin**), in to tem več, čim večje je njeno glavno kvantno število n . Zanimivo je, da obstaja preprosta relacija:

Lupina K ($n = 1$) vsebuje 2 stanji, lupina L ($n = 2$) 8 stanj, lupina M ($n = 3$) 18 stanj itd. V splošnem vsebuje lupina (z glavnim kvantnim številom n) $2n^2$ možnih stacionarnih stanj elektrona.



slika 7.6



slika 7.5

Z glavnim kvantnim številom n je potemtakem povezanih $2n^2$ različnih stacionarnih stanj. Ta se po energiji razlikujejo med seboj tem bolj, čim več elektronov je v atomu, to je, čim večje je vrstno število Z elementa. Edino pri vodik ($Z = 1$) se energije posameznih stanj, pripadajočih isti lupini, ne razlikujejo. Vsa stacionarna stanja vodikovega elektrona v dani lupini (to je pri danem kvantnem številu n) imajo enako energijo (W_n). Zato pri Bohrovem modelu vodikovega atoma vzamemo, da je z glavnim številom n povezano le eno stacionarno stanje z energijo W_n .

Razdelitev posameznih stacionarnih stanj na lupine in podlupine je smiselna le za nižje lupine. Pri lupinah z velikim glavnim kvantnim številom n se namreč zgodi, da se sosednje lupine prepletajo: najnižje podlupine višje lupine imajo lahko manjšo energijo kot najvišje podlupine nižje lupine (slika 7.7).

Kvantna števila

Različna možna stacionarna stanja v posameznih lupinah (to je za posamezna glavna kvantna števila n) so povezana z različnimi vrtilnimi količinami elektronov v atomu (v klasični predstavi to pomeni, da so povezana z različno oblikovanimi in usmerjenimi elektronskimi orbitami). Ugotovimo namreč, da sta poleg energije W_n kvantizirani tudi **velikost in smer vrtilne količine Γ elektrona**. Da to popišemo, vpeljemo dodatna kvantna števila, npr.:

- **orbitalno kvantno število (l)** ter
- **magnetno kvantno število (m)**

Z **orbitalnim kvantnim številom (l)** kvantiziramo velikost vrtilne količine. Ta je lahko le mnogokratnik količine $h/2\pi$, npr.:

$$\Gamma = l \cdot h/2\pi \quad (7.10)$$

pri čemer ima lahko orbitalno kvantno število l vrednosti med 0 in $n - 1$, to je:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (7.11)$$

Glede na velikost vrtilne količine torej vsakemu glavnemu kvantnemu številu n pripada n različnih stacionarnih stanj, ki jih označujejo orbitalna kvantna števila 0, 1, 2, ... do $n - 1$. Lupina z glavnim kvantnim številom n je tako razdeljena na n podlupin, ki so označene z ustreznim orbitalnim kvantnim številom l . Lupina L (z $n = 1$) je torej razdeljena na dve podlupini z $l = 0$ in $l = 1$. Lupina M ($n = 2$) ima 3 podlupine (z $l = 0, 1, 2$) itd., najnižja lupina K pa ima le eno podlupino ($l = 0$). Kakor s črkami označimo posamezne lupine (K, L, M, ...), onačimo tudi njihove podlupine, le da uporabimo majhne črke:

podlupina z $l = 0$	se imenuje stanje s ,
$l = 1$	stanje p ,
$l = 2$	stanje d ,
$l = 3$	stanje f

in tako naprej po abecednem vrstnem redu.

Energija vodikovega atoma je neodvisna od vrtilne količine elektrona, zato imajo vsa stanja s, p, d, ... znotraj dane lupine enako energijo (W_n), kar z drugimi besedami pomeni, da je energija vodikovega atoma neodvisna od orbitalnega kvantnega števila (l).

Z **magnetnim kvantnim številom (m)** kvantiziramo smer vrtilne količine elektrona (v klasični predstavi to pomeni usmerjenost elektronske orbite). Možne in dovoljene so le takšne smeri da je **projekcija vrtilne količine elektrona na izbrano smer (Γ_m , npr. na smer tokovnic zunanjega magnetnega polja) celoštevilčni mnogokratnik količine $h/2\pi$** :

$$\Gamma_m = mh/2\pi \quad (\text{slika 7.9}) \quad (7.12)$$

Ker se Γ_m spreminja med $-\Gamma$ in $+\Gamma$, to je med $-lh/2\pi$ in med $+lh/2\pi$, je torej magnetno kvantno število m poljubno celo število med $-l$ in $+l$:

$$m = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l - 1, l \quad (7.13)$$

Vidimo, da podlupina z orbitalnim kvantnim številom l vsebuje $2l + 1$ različnih stanj, ki ustrezajo $2l + 1$ različnim možnim smerem vrtilne količine elektrona. Podlupina s ($l = 0$) torej zajema eno stanje, p ($l = 1$) 3 stanja, d 5 stanj itd.

Lupina z glavnim kvantnim številom n obsega n podlupin z $l = 0, 1, \dots, n - 1$, vsaka od teh pa $2l + 1$ stanj, kar v celoti znese:

$$1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = [1 + (2n - 1)]n/2 = n^2$$

Potemtakem bi morala lupina z glavnim kvantnim številom n zajemati n^2 različnih stacionarnih stanj. Eksperimenti pa kažejo, da je teh stanj dejansko $2n^2$. Torej je vsako od stanj, ki so v zvezi z vrtilno količino elektronov, podvojeno – razcepjeno v dve stanji. Ta podvojitve je posledica dveh različnih smeri **elektronskega spina**.

Omenili smo že (gl. str. 103), da ima elektron t.i. **spinsko vrtilno količino (Γ_s)**, ki je v klasičnem modelu posledica vrtenja elektrona okrog lastne težiščne osi:

$$\Gamma_s = 0,5 h/2\pi \quad (7.14)$$

Ker je lahko spinska vrtilna količina elektrona usmerjena ali v izbrano smer ali nasprotno tej smeri, vpeljemo **spinsko kvantno število s** , ki ima lahko le vrednosti $+1/2$ ali $-1/2$:

$$s = -1/2, +1/2 \quad (7.15)$$

S takšno definicijo lahko obravnavamo spinsko kvantno število s (ki se nanaša na spinsko vrtilno količino Γ_s) podobno kot orbitalno kvantno število l . Vrtilna količina spina je npr. $sh/2\pi$ (gl. 7.10) in številu s pripada $2s + 1$ različnih stanj (to je, 2 stanji), podobno kot orbitalnemu kvantnemu številu l pripada $2l + 1$ stanj.

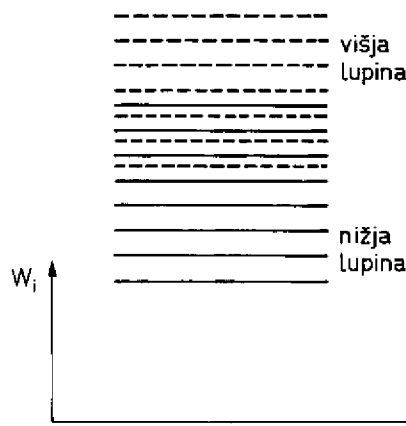
Valovni model atoma

Znano je, da je lahko atom v različnih stacionarnih stanjih, v katerih je njegova energija stalna, v katerih torej ne seva elektromagnetne energije. V valvnem modelu lahko ta stanja popišemo in zanje ocenimo energijo, ne da bi podrobneje specificirali gibanje elektrona, ki je tako ali tako (á priori) negotovo.

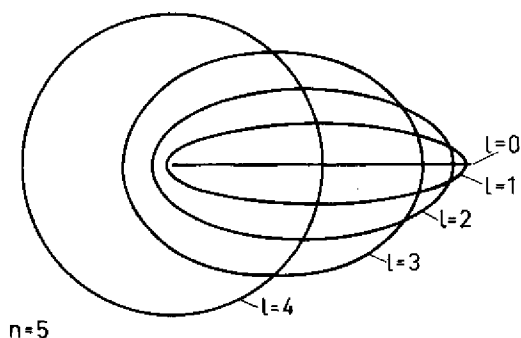
Namesto tirnice uporabljamo valovno funkcijo ψ , katere kvadrat podaja verjetnost (na enoto prostornine), da se elektron nekje zadržuje. Če je ta verjetnost neodvisna od časa, je stanje elektrona, ki ga valovna funkcija podaja, stacionarno in energija elektrona v tem stanju stalna.

Stacionarna stanja elektrona v kroglasto simetričnem električnem polju, ki ga v svoji okolici povzroča vodikovo atomsko jedro (z nabojem $+e_0$), ugotovimo z rešitvijo Schroedingerjeve valovne enačbe za primer, da se potencialna energija elektrona spreminja z oddaljenostjo r od jedra po enačbi: $W_e(r) = -e_0^2/(4\pi\epsilon_0 r)$. Reševanje te enačbe presega naš okvir, zato navajamo le najpomembnejše rezultate.

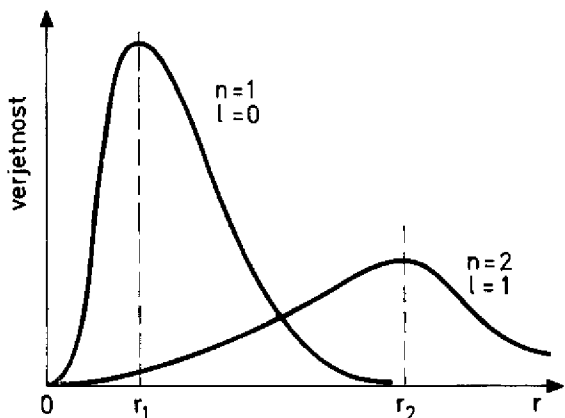
V električnem polju vodikovega atomskega jedra so stacionarna stanja elektrona možna le za nekatere (točno določene) energije W_n , ki natančno sovpadajo z Bohrovimi energijami (7.7). Ugotovimo, da vsakemu glavnemu kvantnemu številu n ($= 1, 2, 3, \dots$) pripada n različnih stacionarnih stanj, ki se razlikujejo po obliki valovne funkcije (vendar z enako energijo W_n). Ta stanja označimo z orbitalnim kvantnim številom l , ki gre od 0 do $n - 1$ (gl. 7.10). Valovna funkcija za stanje $l = 0$ (s-stanje) je npr. kroglasto simetrična. Kvadrat teh valovnih funkcij podaja verjetnostno porazdelitev elektrona v posameznih stacionarnih stanjih. Na sliki 7.10 je skicirana radialna verjetnostna porazdelitev elektrona za stanje s v lupini K in stanje p v lupini L (ali v splošnem za stanja z $l = n - 1$, ki so v klasičnem modelu najbližje Bohrovim krožnim tirnicam). Maksimum teh porazdelitev je ravno pri polmerih r_n , ki jih dobimo z Bohrovim modelom (7.6). Bohrovi polmeri r_n torej pomenijo oddaljenosti elektrona od



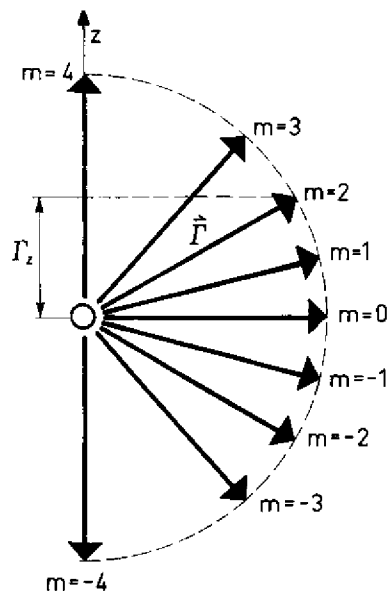
slika 7.7



slika 7.8



slika 7.10



slika 7.9

vodikovega jedra, na katerih se elektron v posameznih stanjih (z energijo W_n) najverjetneje zadržuje. Dejansko je lahko elektron kjerkoli. Z valovno funkcijo podajamo le njegovo verjetno obnašanje. Čeprav ta informacija s klasičnega stališča ni kaj informativna, zadostuje, da lahko natančno določimo energijo W_n elektrona (in kot bomo videli tudi njegovo gibalno količino) v posameznih stacionarnih stanjih.

V okolici atomskega jedra se razprostira električno potencialno polje W_e , ki ga predstavljamo kot **potencialni lonec** (glej podoben potencialni lonec pri nihanju, I. del, str. 109). Na dnu tega lonca je atomsko jedro (slika 7.11). Stanje elektrona v notranjosti atoma ponazorimo z elektronskim snovnim valom, ki se razširja skozi potencialni lonec in se na njegovih stenah odbija. Nastane stoječe snovno valovanje (podobno kot v zaprtem prostoru nastane stoječe zvočno valovanje, gl. III. del, str. 52). Stoječe elektronsko snovno valovanje imenujemo **lastno nihanje elektrona** v potencialnem polju atomskega jedra. Možna so le lastna nihanja s točno določenimi frekvencami.

Posamezna lastna nihanja elektrona določajo stacionarna stanja, v katerih je energija elektrona stalna (enaka W_n), to je, v katerih elektron ne seva elektromagnetne energije. Na sliki 7.11 so ta stanja označena na različnih »višinah« (v energijskem pomenu besede). Stanje z najnižjo možno energijo W_1 je osnovno lastno nihanje z najnižjo lastno frekvenco (vozel je le ob steni potencialnega lonca). Vsako naslednje »višje« stacionarno stanje ima en vozel več. Zanimivo je, da je najverjetnejši polmer poti elektrona (polmer Bohrove tirnice) v posameznih stacionarnih (s) stanjih ravno polovica največje oddaljenosti elektrona od atomskega jedra (to je od sten potencialnega lonca), o čemer se ni težko prepričati. S pomočjo valovne funkcije ψ_n za vsako od možnih (recimo sferično simetričnih) stacionarnih stanj določimo energijo W_n elektrona v posameznih stanjih; dobljene vrednosti se za vodik natančno ujemajo z Bohrovimi energijami (7.7).

Kar se tiče vrtilne količine elektrona v posameznih stacionarnih stanjih, pa valovni model podaja drugačne rezultate kot Bohrov. Pri tem Bohrov model povsem odpove. Ugotovimo namreč, da je vrtilna količina elektrona odvisna od orbitalnega kvantnega števila l , ne pa neposredno od glavnega kvantnega števila n , kot to predvideva Bohrov model. Pri Bohrovem modelu za vodik pripada glavnemu kvantnemu številu n eno samo stacionarno stanje z energijo W_n in vrtilno količino $\Gamma_n = nh/2\pi$ (gl. 7.3), z bolj popolnim valovnim modelom pa tudi za vodik ugotovimo, da glavnemu kvantnemu številu n pripada $2n^2$ različnih stacionarnih stanj, ki imajo sicer enako energijo W_n (vsaj če vodik ni v močnem električnem ali magnetnem polju), vendar različno valovno funkcijo in različno vrtilno količino. Omenili smo (str. 186), da ta stanja popišemo z orbitalnim kvantnim številom l , ki teče (za stanja

v dani lupini, to je za dano glavno kvantno število n) od 0 do $n - 1$.

Rešitev Schroedingerjeve valovne enačbe pokaže, da stanju z orbitalnim kvantnim številom l (to je za dano podlupino) pripada vrtilna količina:

$$\Gamma_l = \sqrt{l(l+1)} h/2\pi \quad (7.16)$$

Vidimo, da elektron v podlupini s ($l = 0$) nima vrtilne količine, da torej ne kroži okrog atomskega jedra. V klasični sliki to pomeni, da niha skozi atomsko jedro. Ker v valovnem modelu ne predpostavljamo nikakršnega konkretnega gibanja elektrona, je stanje s ($l = 0$) možno in dovoljeno, četudi si ga ne znamo predstavljati. V stanju p ($l = 1$) ima elektron vrtilno količino $\sqrt{2} h/2\pi$ (in to v vsaki lupini, to je za vsako glavno kvantno število n). Za velika orbitalna kvantna števila l se vrtilna količina (7.16) približno ujema s predvidevanji izpopolnjenega Bohrovega modela (7.10). Najvišja podlupina v dani lupini ustreza stanjem z $l = n - 1$, v katerih ima elektron vrtilno količino $\sqrt{n(n-1)} h/2\pi$. Za velike n se ta približno ujema z Bohrovo vrtilno količino (7.3). Bohrov model torej kolikor toliko pravilno popisuje razmere predvsem za velika glavna kvantna števila.

Poglejmo še, kako z valovnim modelom razlagamo tretji Bohrov postulat, da atom seva elektromagnetno energijo le, če elektron preskoči iz višjega stanja (npr. iz stanja n) v nižje stanje (npr. stanje j), pri čemer je frekvenca sevanega fotona dana z $(W_n - W_j)/h$.

Dokler se elektron zadržuje v stacionarnem stanju n , je njegova verjetnostna porazdelitev po prostoru ψ_n^2 (na enoto volumna) neodvisna od časa. Med prehodom iz stanja n v stanje j pa se elektron nekaj časa še zadržuje v prvotnem stanju n , nekaj časa pa že v novem stanju j . Njegova verjetnostna porazdelitev po prostoru je zdaj dana z izrazom $\psi_n \psi_j$, ki pa ni več stacionaren, ampak variira s časom s frekvenco $(W_n - W_j)/h$. Med prehodom se oddaljenost elektrona od atomskega jedra periodično spreminja s frekvenco $(W_n - W_j)/h$, kar pomeni, da električni dipol niha. Nihajoči dipol pa oddaja elektromagnetno valovanje; v tem primeru s frekvenco $(W_n - W_j)/h$, s čimer je Bohrov tretji postulat utemeljen tudi z valovnim modelom.

Z valovnim modelom za atome vodika ugotovimo, da imajo različna stacionarna stanja z enakim glavnim kvantnim številom n (torej stanja v dani lupini) enako energijo W_n . Pravimo, da so takšna **stanja degenerirana**. Posamezna stanja v dani lupini se v energiji razlikujejo le, če je vodik v močnem električnem ali magnetnem polju. Tedaj energija elektrona ni odvisna le od njegove povprečne oddaljenosti od atomskega jedra, pač pa tudi od oblike in usmerjenosti elektronskih orbit ter od smeri elektronskih spinov (to je, od orbitalne in spinske vrtilne količine in njene

smerni). V močnem električnem ali magnetnem polju stacionarna stanja elektronov v vodikovih atomih niso več degenerirana. Pravimo, da **se stanja** na energijski lestvici **razcepijo**, spekter sevane svetlobe pa dobi **fino strukturo**.

Predvsem se različna stacionarna stanja razlikujejo v energiji pri atomih z več elektroni.

Paulijevo izključitveno načelo

Osnovna hipoteza atomske fizike je, da se elektroni medsebojno ne razlikujejo. Vsak elektron je po notranji zgradbi in karakteristikah povsem enak drugemu. Ni mogoč eksperiment, s katerim bi en elektron razlikovali od drugega. Razlika med njimi je lahko le v različnih stacionarnih stanjih, ki jih zasedajo. S tem v zvezi je pomembno **Paulijevo izključitveno načelo**, ki pravi, da lahko **dano stacionarno stanje** (ki je določeno s štirimi kvantnimi števili n , l , m in s) **zaseda kvečjemu en elektron**. Dano stacionarno stanje je torej ali prazno ali zasedeno z enim samim elektronom. Ni mogoče, da bi eno stacionarno stanje zasedalo več elektronov, to je, da bi bilo več elektronov povezanih z isto četverico (n , l , m in s) kvantnih števil.

Lupina K zajema 2 stacionarna stanja (gl. str. 186), torej lahko prejme največ 2 elektrona. Lupina L prejme največ 8 elektronov, lupina M največ 18 elektronov itd. Pravimo, da je **lupina polna**, če vsebuje maksimalno možno število elektronov.

Kakor za elektrone v plašču atoma velja Paulijevo izključitveno načelo tudi za snovne delce v atomskem jedru (to je za nukleone – protone in nevtrone, gl. str. 220). Omenimo, da se temu načelu v splošnem pokoravajo snovni delci s polovično spinsko vrtilno količino $0,5 h/2\pi$.

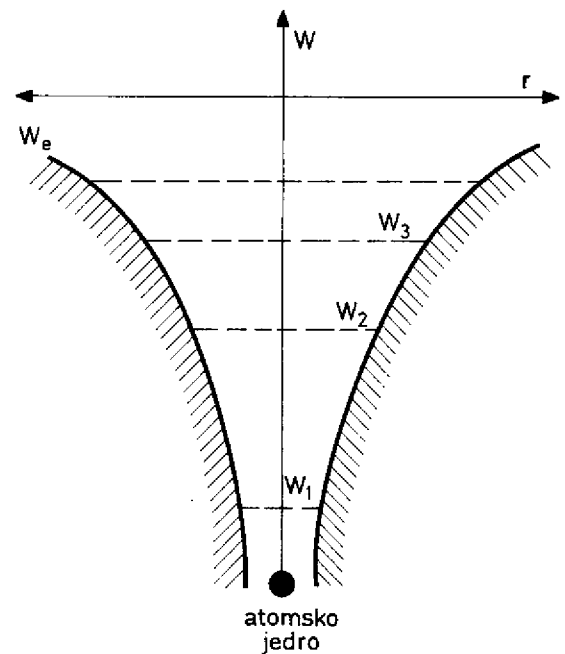
Elektronska slika periodnega sistema elementov

Kemične, optične in nekatere druge lastnosti elementov so predvsem odvisne od energijskih stanj zunanjih elektronov, t.i. valenčnih elektronov. Razporeditev teh stanj in njihova zasedba z valenčnimi elektroni določa kemično naravo vsakega elementa.

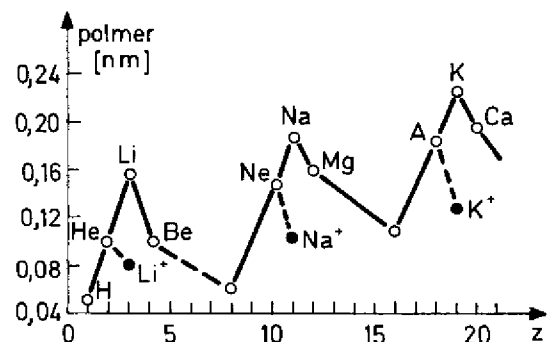
Elemente razvrstimo v periodni sistem po njihovem vrstnem številu Z , ki pomeni število elektronov v atomu vsakega elementa. Za periodni sistem elementov je značilna periodičnost kemičnih lastnosti elementov, da lahko elemente razvrstimo (glede na njihove kemične lastnosti)

v posamezne periode – skupine elementov s sorodnimi kemičnimi lastnostmi (glej periodni sistem na koncu knjige). Torej lahko pričakujemo periodičnost tudi v razporeditvi stacionarnih energijskih elektronskih stanj in njihovi zasedbi z elektroni v atomih različnih elementov. Takšno periodičnost npr. nakazujejo podatki o velikosti atomov različnih elementov (slika 7.12). Po velikosti atomov npr. izstopajo elementi alkalne periode (Li, Na, K, ...), katerih atomi imajo izrazito večji polmer kot atomi sosednjih elementov v periodnem sistemu. Zunanji (valenčni) elektroni so torej v atomih teh elementov precej bolj oddaljeni od atomskih jeder kot pri sosednjih elementih.

Osnovno (stabilno) stanje atoma je stanje z najmanjšo možno notranjo energijo. V osnovnem stanju atoma so potemtakem elektroni razporejeni po stacionarnih stanjih z najmanjšo energijo (to je, z največjo vezavno energijo, gl. str. 183).



slika 7.11



slika 7.12

Najmanjšo energijo imajo elektroni v lupini K ($n = 1$), nato v lupini L ($n = 2$; ta stanja imajo npr. pri vodiku 4-krat večjo energijo kot v lupini K), v lupini M ($n = 3$) itd. Znotraj vsake lupine imajo različne podlupine v splošnem tem večjo energijo, čim večje je orbitalno kvantno število l . Tako ima podlupina s ($z\ l = 0$) najmanjšo energijo, podlupina p ($z\ l = 1$) ima večjo energijo, podlupina d ($z\ l = 2$) še večjo itd. Vendar se energije posamičnih podlupin v okviru dane lupine precej manj razlikujejo med seboj (pri vodiku celo nič), kot se npr. razlikujejo energije različnih lupin.

Z energijo stacionarnega elektronskega stanja je povezana tudi najverjetnejša oddaljenost elektrona od atomskega jedra. Elektron je v splošnem tem bolj oddaljen od jedra, čim večja je energija stacionarnega stanja, ki ga zaseda. S pomočjo slike 7.12 zato lahko sklepamo, da je valenčni elektron v atomih alkalnih elementov na višji lupini (in zato precej bolj oddaljen od atomskega jedra) kot valenčni elektroni v atomih sosednjih elementov.

O stanju zunanjih elektronov v atomih različnih elementov veliko povedo tudi podatki o t.i. **ionizacijski energiji elementov** (gl. tabelo na koncu knjige). Z ionizacijsko energijo razumemo energijo, ki je potrebna, da se atom spremeni v pozitivni ion (to je, da se ionizira): $A \rightarrow A^+ + e^-$, da se torej elektron (zunanji, seveda) odtrga od atoma. Enoatomni plin npr. obsevamo z ultravijoličnimi ali rentgenskimi žarki in izmerimo valovno dolžino, pri kateri se začne ionizacija (npr. začne teči električni tok skozi ioniziran plin). Zopet izstopajo alkalni elementi z daleč najmanjšo ionizacijsko energijo. Torej so v atomih teh elementov zunanji (valenčni) elektroni najšibkeje vezani na atomska jedra (ker so najbolj oddaljeni od jeder in imajo najmanjšo vezalno energijo). Na drugi strani pa z največjo ionizacijsko energijo izstopajo elementi žlahtnih plinov (He, Ne, A, itd.), katerih elektroni (tudi zunanji) so torej najstabilneje priklenjeni na atomska jedra.

Največ informacij o razporeditvi zunanjih elektronov v atomih različnih elementov posredujejo spektri infrardečih, svetlobnih in ultravijoličnih žarkov, ki ji elementi sevajo v različnih okoliščinah. Iz sestave spektrov lahko sklepamo o kemični naravi in vrsti elementa ter lahko element celo identificiramo, to je, določimo njegovo mesto (Z) v periodnem sistemu elementov.

Meritve spektrov kažejo, da je spekter elementa približno enak spektru enovalentnega iona naslednjega elementa, ki ima vrstno število Z za eno večje ($Z + 1$). Iz tega sklepamo, da dobimo razporeditev elektronov v atomih naslednjega elementa tako, da razporeditvi elektronov v atomih predhodnega elementa dodamo en (zunanji) elektron, naboj jedra pa povečamo za en pozitivni osnovni naboj. Zgradba elektronskega plašča v atomih zaporednih elementov se dopolnjuje, zgradba naslednjega elementa sledi iz zgradbe prejšnjega. To vsekakor velja za elemente

z začetka periodnega sistema. Pri elementih z velikim vrstnim številom Z (s konca periodnega sistema), ki imajo v svojih atomih veliko elektronov, pa se razporeditev elektronov ob prehodu z enega elementa na naslednji element zaradi medsebojnega učinkovanja elektronov spremeni ne le z enostavnim dodatkom novega elektrona na periferijo elektronskega plašča, ampak se spremeni tudi notranji del elektronskega plašča, kar si bomo ogledali v posameznih primerih.

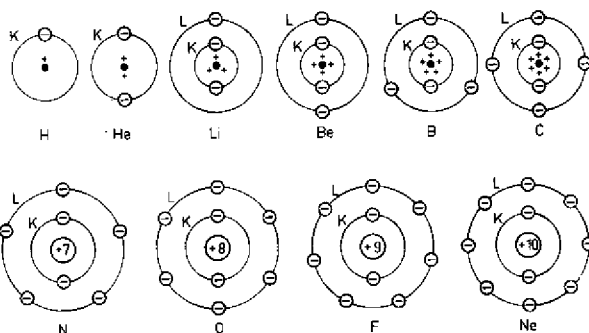
Pri **vodiku** ($Z = 1$) je elektron v osnovnem stanju atoma v najnižji lupini K ($n = 1, l = 0$). **Helijev** atom ($Z = 2$) ima poleg prvega elektrona tudi drugi elektron v lupini K, pri čemer je spin enega elektrona usmerjen navzgor ($s = +1/2$), spin drugega pa navzdol ($s = -1/2$). S tem je lupina K izpolnjena. Tretji elektron pri naslednjem elementu **litiju** ($Z = 3$), se mora naseliti na precej bolj oddaljeni lupini L v stanje s ($n = 2, l = 0$). Zaradi tega ima litijev atom veliko večji polmer (gl. sliko 7.12) in veliko manjšo ionizacijsko energijo kot helijev atom. Četrty elektron pri atomu **berilij** ($Z = 4$) zasede zadnje prosto mesto v podlupini s lupine L. Peti elektron atoma **bor** ($Z = 5$) mora zasedeti višjo podlupino p ($l = 1$). Naslednji elementi: 6. **ogljik**, 7. **dušik**, 8. **kisik** in 9. **fluor** postopoma izpopolnjujejo stanja p v lupini L, dokler se ta pri žlahtnem plinu **neon** ($Z = 10$) ne napolni. Če se lupini dodajajo elektroni, se zaradi vedno večje odbojnosti med elektroni polmer atoma najprej zmanjšuje, nato pa povečuje (gl. sliko 7.12). Atom neona ima lupini K in L napolnjeni; njegovih 10 elektronov napolnjuje notranjo lupino K (2) in naslednjo višjo lupino L (8 elektronov, od tega 2 v podlupini s in 6 v višji podlupini p). (Slika 7.13)

Natrijev atom ($Z = 11$) ima notranji lupini K in L zasedeni z elektroni podobno kot predhodni element neon. Njegov enajsti elektron pa zasede najnižje stanje v naslednji višji lupini M ($n = 3$). Ta elektron je zelo oddaljen od drugih in osamljen. Zato ima natrij podobne kemične lastnosti kot litij in vodik, ki imata pravtako osamljen zunanji elektron v stanju s.

Naslednji šest elementov, od 12. **magnezij** do 18. **argon**, postopoma izpolnjuje lupino M, in sicer najprej podlupino s in nato podlupino p (glej tabelo). Pri žlahtnem plinu argon je ta podlupina napolnjena. V atomih 19. elementa **kalijsa** se 19. elektron kljub še nepopolni lupini M (njena podlupina d je še povsem prazna) postavi v stanje s višje lupine N ($n = 4$), ker to zagotavlja manjšo notranjo energijo, kot če bi zasedel eno od stanj 3d. Tudi 20. elektron pri elementu **kalciju** je v stanju 4s. Nadaljnji elementi (21. **skandij**, 22. **titan** in 23. **vanadij**) pa začno izpolnjevati še prazno podlupino 3d. Izjema je 24. element **krom**, ki prestavi en elektron iz stanja 4s v nižje stanje 3d (glej tabelo). Nakar se podlupina 3d postopoma polni, dokler ni pri 30. elementu **cinku** napolnjena z 10 elektroni. Ta element ima torej lupine K, L in M povsem napolnjene (s skupno 28 elektroni), v zunanji lupini N pa v stanju s 2 elektrona.

Naslednji, 31. element **galij**, začne polniti podlupino 3p itd. Ta se pri 36. elementu **kriptonu** (žlahtnem plinu) zapolni. Sedemindeseti elektron v atomu naslednjega elementa **rubidija** se namesti v stanje 5s (to je, v višjo lupino O), čeprav sta podlupini d in f nižje lupine N še prazni. Zaradi osamljenega elektrona na višji lupini ima rubidij podobne kemične lastnosti kot npr. kalij, natrij in litij. Podobno je element **stroncij** ($Z = 38$) z dvema elektronoma v višji lupini (5s) kemično soroden kalciju ter magneziju.

Kakor lantanidi tudi **aktinidi** (skupina elementov od **aktinija**, $Z = 89$ naprej) sestavljajo kemično podobne elemente. Za njih je značilno, da imajo



slika 7.13

Posebej omenjamo skupino kemično in fizikalno sorodnih elementov od **lantana** ($Z = 57$) do **lutecija** ($Z = 71$); imenujejo se **lantanidi** ali **redke zemlje**. Njihove podlupine 5s, 5p, 5d in 6s so polne, podlupina 4f pa prazna. Svoje dodatne elektrone nameščajo na to podlupino, ki se postopoma polni. Ker imajo ti elementi podobno zasedeno zunanjo podlupino 6s, imajo tudi podobne kemične in fizikalne lastnosti.

Razporeditev elektronov po lupinah v atomih lahkih elementov

	K $n=1$		L $n=2$		M $n=3$			N $n=4$				O $n=5$
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	
1. N	1	—	—									
2. He	2	—	—									
3. Li	2	1	—									
4. Be	2	2	—									
5. B	2	2	1									
6. C	2	2	2									
7. N	2	2	3									
8. O	2	2	4									
9. F	2	2	5									
10. Ne	2	2	6									
11. Na	neonovi lupini K in L			1	—	—						
12. Mg	neonovi lupini K in L			2	—	—						
13. Al	neonovi lupini K in L			2	1	—						
14. Si	neonovi lupini K in L			2	2	—						
15. P	neonovi lupini K in L			2	3	—						
16. S	neonovi lupini K in L			2	4	—						
17. Cl	neonovi lupini K in L			2	5	—						
18. Ar	neonovi lupini K in L			2	6	—						
19. K	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	—	1					
20. Ca	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	—	2					
21. Sc	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	1	2					
22. Ti	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	2	2					
23. V	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	3	2					
24. Cr	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	5	1					
25. Mn	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	5	2					
26. Fe	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	6	2					
27. Co	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	7	2					
28. Ni	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	8	2					
29. Cu	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	1					
30. Zn	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2					
31. Ga	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	1				
32. Ge	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	2				
33. As	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	3				
34. Se	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	4				
35. Br	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	5				
36. Kr	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	6				
37. Rb	argonovi lupini K in L ter podlupini s in p lupine M			—	—	10	2	6	—	—	1	

zunanji lupini Q ($n = 6$) in P ($n = 5$) enako zasedeni (2 elektrona v stanjih 6s, en elektron v stanju 6d ter polni podlupini 5s in 5p), razlikujejo pa se v zasedenosti notranje podlupine 5f. Ta je pri aktiniju ($Z = 89$) še prazna, pri zadnjem aktinidu **lawrenciju** ($Z = 103$) pa napolnjena. Od aktinidov je predvsem pomemben element **uran** ($Z = 92$), ki ima zunanje elektrone razporejene takole:

2 elektrona v stanjih 7s (polna podlupina),
1 elektron v stanju 6d,
6 elektronov v stanjih 6p (polna podlupina),
2 elektrona v stanjih 6s (polna podlupina),
3 elektroni v stanjih 5f,
preostalih 78 elektronov napolnjuje spodnje podlupine (od 5d navzdol).

S pomočjo elektronske slike atomov različnih elementov lahko sklepamo o njihovih kemičnih lastnostih. Nekaj splošnih povzetkov:

Atomi **žlahtnih plinov** (He, Ne, Ar, Kr, Xe) imajo zunanjo lupino oz. zunanjo podlupino napolnjeno. Vsak dodan ali odvzet elektron pomeni precejšnje povečanje notranje energije atoma, česar pri običajnih kemičnih reakcijah ne moremo kriti. Zato so žlahtni plini **kemično neaktivni**. Kemično povezovanje je namreč odvisno od premeščanja zunanjih (valenčnih) elektronov, kar je v žlahtnih plinih povezano s prevelikim povečanjem notranje energije atomov. Molekule žlahtnih plinov so zato enoatomne.

Atomi **alkalnih elementov** (Li, Na, K, Rb, Cs) imajo v zunanji lupini (oz. podlupini) en izoliran elektron, ki je razmeroma šibko vezan na atomsko jedro. Ti elementi so kemično aktivni, njihovi atomi pri reakcijah radi oddajajo svoj zunanji elektron, s čimer postanejo njihove spodnje polne lupine zunanje in podobne zunanjim lupinam sosednjih žlahtnih plinov.

Oddajanje elektronov pri kemičnih reakcijah je značilno za **kovine**. Atomi alkalnih elementov oddajajo po en elektron (so enovalentni). Njihovi sosedje v periodnem sistemu elementov – **zemljalkalni elementi** (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) – imajo v zunanjih lupinah (oz. zunanjih podlupinah) po dva izolirana elektrona, ki ju pri reakcijah radi oddajajo. Ti elementi so divalentni.

Na drugem koncu periodnega sistema so **halogeni elementi** (F, Cl, Br, J, At), katerih atomi imajo v zunanjih lupinah oz. podlupinah po en elektron premalo. Ti atomi pri kemičnih reakcijah radi privzamejo manjkajoče elektrone in tako dopolnijo svoje zunanje lupine, da so te zasedene tako kot pri sosednjih žlahtnih plinih. **Prevzemanje elektronov** je značilno za **nekovine**. Halogeni so enovalentni elementi, posebno radi se spajajo z enovalentnimi alkalnimi elementi (npr. v spojini NaCl), pri čemer oboji spopolnijo svoje zunanje lupine in tako dosežejo energijsko najbolj stabilno stanje.

Ogljik ($Z = 6$) ima v notranji lupini K 2 elektrona in v zunanji lupini L 4 elektrone. Popolno (»žlahtno«) zasedbo zunanje lupine lahko doseže na dva načina: bodisi odda 4 elektrone (in se torej veže kot štirivalentna kovina), pri čemer postane polna lupina K zunanja, ali pa prejme 4 elektrone (in učinkuje kot štirivalentna nekovina), tako da se njegova zunanja lupina L (ki lahko prejme 8 elektronov) napolni. Zaradi te posebnosti lahko ogljik tvori izjemno veliko različnih kemičnih spojin (ni slučajno, da je ravno ogljik osnova organskim spojinam). Podobne lastnosti ima tudi silicij ($Z = 14$), ki ima v zunanji lupini M 4 elektrone (2 v podlupini s in 2 v podlupini p). Bodisi odda te 4 elektrone ali pa s prejetimi 4 elektroni napolni podlupino p do »žlahtne« zasedbe argona.

Emisijski spekter – spontana emisija sevanja

Osnovno stanje atoma imenujemo stanje, v katerem so elektroni razvrščeni po najnižjih možnih lupinah, tako da je notranja energija atoma najmanjša (notranja energija atomskega jedra nas tu ne zanima). V normalnih okoliščinah je velika večina atomov snovi v osnovnem stanju.

Brž ko en ali več elektronov v atomu zaseda višje energijsko stanje kot pri osnovni zasedbi, je **atom v vzbujenem stanju**. V vzbujenem atomu so nekateri (predvsem zunanji) elektroni prestavljeni na višja energijska stanja, pa so zato nekatera nižja energijska stanja prazna. Vzburjen atom je nestabilen, njegova notranja energija je višja kot v stabilnem osnovnem stanju.

Atome vzbudimo, če dovedemo energijo, ki je potrebna za povečanje notranje energije. To lahko napravimo na več načinov:

- s **segrevanjem** (to je, z medsebojnimi trki atomov)
- z **obsevanjem** snovi (to je, z absorpcijo fotonov)
- s **kemičnimi reakcijami** (npr. gorenje)
- z **obstreljevanjem** snovi s **pospešenimi električnimi delci** (npr. ob razelektritvi).

Višja energijska stanja elektronov so sicer stacionarna, vendar so bolj ali manj labilna. Že majhna motnja (notranja) zadostuje, da vzbujen atom preide v nižje, manj vzbujeno ali celo v osnovno stanje, pri čemer se razlika energije odda kot elektromagnetno sevanje. Nekateri atomi (danega elementa) vztrajajo v vzbujenem stanju dlje časa, drugi manj, vsak pa prehaja v nižja stanja neodvisno od drugih (pri spontani emisiji). Ti prehodi so izrazito statistične narave (podobno kot npr. pri radioaktivnem razpadu vzbujenih atomskih jeder, str. 221).

Z α označimo verjetnost, da elektron v enoti časa preskoči z višjega energijskega stanja (npr.

z energijo W_n) na nižje stanje (z energijo W_j) in pri tem odda foton (z energijo $W_n - W_j$). Recimo, da je v danem trenutku t N vzbujenih atomov (katerih elektroni so npr. v vzbujenem stanju z energijo W_n). V naslednjem kratkem časovnem intervalu dt preide v manj vzbujeno stanje (z energijo W_j) $-dN$ atomov (predznak »-« zato, ker se N zmanjšuje s časom in je zato dN negativen), ki je premo sorazmerno s številom N še vzbujenih atomov, z dolžino časovnega intervala dt in z verjetnostjo prehoda (α):

$$-dN = \alpha N dt \quad (7.17)$$

(Glej podobno izvajanje pri absorpciji zvoka, III. del, str. 49). Zgornjo enačbo preuredimo v:

$$dN/N = -\alpha dt$$

in integriramo z začetnim pogojem: $N = N_0$ (začetno število vzbujenih atomov) za $t = 0$. Dobimo:

$$N = N_0 \exp(-\alpha t) \quad (7.18)$$

Število vzbujenih atomov se eksponentno zmanjšuje s časom (slika 7.14)

Zanima nas **povprečni življenjski čas** (τ) vzbujenih atomov, to je čas, v katerem vzbujen atom v povprečju preide v manj vzbujeno ali osnovno stanje. Od začetnega števila N_0 vzbujenih atomov jih po času t razpade $-dN = N_0 \exp(-\alpha t) \alpha dt$ atomov (ti imajo življenjski čas t). Povprečni življenjski čas τ je zato določen z integralom (aritmetično sredino življenjskih časov posameznih vzbujenih atomov):

$$\tau = (1/N_0) \int_0^{\infty} t(-dN) = \alpha \int_0^{\infty} t \exp(-\alpha t) dt \quad (7.19)$$

Povprečen življenjski čas vzbujenih atomov je enak obratni vrednosti verjetnosti prehoda (v enoti časa) **v manj vzbujeno stanje**. Odvisen je od vrste prehoda, to je od začetnega vzbujenega stanja (energije W_n) in od končnega, manj vzbujenega stanja (energije W_j), ali drugače: vsaki spektralni črti emitiranega sevanja pripada ustrezen povprečen življenjski čas τ .

S pomočjo enačbe 7.19 lahko časovno spreminjanje števila vzbujenih atomov izrazimo tudi takole:

$$N = N_0 \exp(-t/\tau) \quad (7.20)$$

Vidimo, da povprečni življenjski čas τ pove čas, v katerem se število vzbujenih atomov zmanjša za faktor $e = 2,718 \dots$: za $t = \tau$ je $N = N_0/e$.

Izmerili so npr., da je emisija črte H_α vodikovega spektra povezana s povprečnim življenjskim

časom $\tau = 1,5 \times 10^{-8}$ s. Vzbujen vodikov atom z elektronom na lupini M (gl. sliko 7.5) potemtkem vzdrži v vzbujenem stanju okrog $1,5 \times 10^{-8}$ s, preden njegov elektron s sevanjem črte H_α preskoči na nižjo lupino L. Tudi za druge vrste prehodov ter za druge elemente je povprečen življenjski čas nekaj 10^{-8} s. To je zelo kratek časovni interval, torej vzbujeni atomi praktično takoj po vzbuditvi z emisijo sevanja preidejo v manj vzbujeno ali osnovno stanje.

Zaradi končnega življenjskega časa atoma v vzbujenem stanju je energija (W_n) tega stanja (glede na Heisenbergovo načelo nedoločljivosti, 6.18) negotova najmanj za $\Delta W \approx h/\tau$ (t. i. **naravna širina energijskega stanja**). Za toliko je nedoločena tudi energija emitiranega fotona. Torej frekvence sevine spektralne črte ne moremo določiti natančneje kot (t. i. **naravna širina spektralne črte**):

$$\Delta \nu = \Delta W_n/h = 1/\tau$$

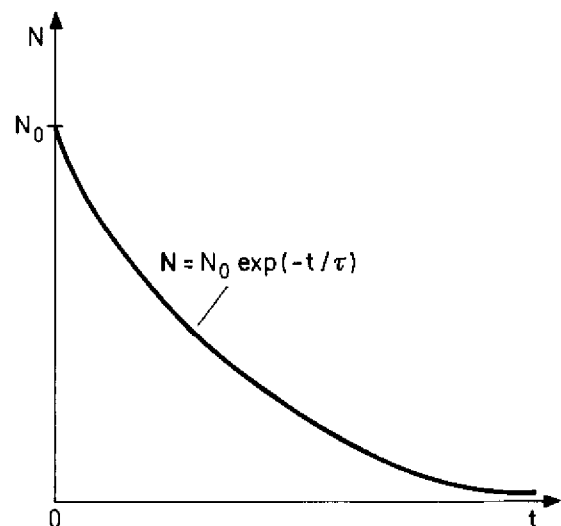
njene valovne dolžine pa ne natančneje kot:

$$\Delta \lambda = \lambda^2/\tau c \quad (7.21)$$

Naravna širina vodikove črte H_α ($\lambda = 0,6562 \mu\text{m}$, $\tau = 1,5 \times 10^{-8}$ s) je npr. $\Delta \lambda \approx 10^{-7} \mu\text{m}$. Sevana svetloba torej a priori ne more biti monokromatska.

Emisijski spektri

Različni atomi danega elementa v splošnem niso enako vzbujeni, eni se vzbudijo močneje (njihovi elektroni se prestavijo na višja energijska stanja), drugi manj. Ko postopoma prehajajo v osnovno stabilno stanje, oddajajo različne fotone. Odvisno od tega, kako so posamični atomi vzbujeni, dobimo bolj ali manj obsežen spekter emitiranega sevanja, z večjim ali manjšim poudarkom na posameznih črtah. Skupnost vseh spektralnih črt,



slika 7.14

ki jih atomi danega elementa lahko sevajo, imenujemo **emisijski spekter elementa** oziroma snovi. Ta je značilen za vrsto elementa oz. snovi. Odvisen je npr. tudi od molekularne strukture snovi (kako se atomi povezujejo v molekule) ter od njenega agregatnega stanja. Plini imajo drugačen emisijski spekter kot kapljevine ali trdnine, četudi se nanašajo na isti kemični element.

Atomi **enoatomnih plinov** so prosti (medsebojno nepovezani) in ne vplivajo drug na drugega; njihova energijska stanja so enaka kot pri izoliranih atomih. Takšni plini zato sevajo **črtast spekter**, ki je značilen za vrsto elementa. Črtast spekter npr. sevajo žlahtni plini, atomarni plini (npr. nascentni vodik) in kovinske pare. Pri elementih z visokim vrstnim številom Z se atomi običajno vzbudijo tako, da se najbolj oddaljeni elektroni (**valenčni elektroni**) prestavijo na višja energijska stanja. Emisijski spekter elementov zato sestoji iz črt, ki ustrezajo preskokom valenčnih elektronov med višjimi energijskimi lupinami.

Primer:

Mislimo si element (npr. neon), katerega atomi imajo napolnjeni lupini K in L (slika 7.15). Atom tega elementa npr. vzbudimo tako, da se elektron z lupine L prestavi na zgornjo (prazno) lupino N. Vzburjeni elektron lahko preide nazaj v osnovno stanje (lupino L) bodisi direktno s preskokom na lupino L, pri čemer odda foton s frekvenco $\nu_{42} = (W_4 - W_2)/h$, ali pa najprej obstane na vmesni lupini M in odda foton s frekvenco $\nu_{43} = (W_4 - W_3)/h$ ter šele nato prispe do končne lupine L, sevajoč foton s frekvenco $\nu_{32} = (W_3 - W_2)/h$. V tem primeru vsebuje emisijski spekter elementa 3 črte z valovnimi dolžinam $\lambda_{42} = c/\nu_{42}$, $\lambda_{43} = c/\nu_{43}$ ter $\lambda_{32} = c/\nu_{32}$.

Emisijski spekter enoatomnega vodika že poznamo (str. 182); sestavljen je iz več serij črt. Črte prve serije ustrezajo preskokom vzbujenega vodikovega elektrona z višjih lupin na prvo lupino K (različni atomi v plinu so v splošnem različno močno vzbujeni). Sprememba energije elektrona pri preskokih na prvo lupino je razmeroma precejšnja (gl. sliko 7.5), zato imajo emitirani fotoni precejšno energijo in leže ustrezne črte globoko v ultravijoličnem delu spektra. Črte druge serije so večinoma v vidnem (svetlobnem) delu spektra, črte višjih serij pa v območju infrardečih žarkov.

Pri atomih z velikim vrstnim številom Z so energijske lupine (na energijski lestvici) med seboj bolj razmaknjene kot pri lahkih atomih. Preskoki elektronov na notranje lupine so zato povezani z emisijo črt iz spodnjega ultravijoličnega ali celo iz rentgenskega dela elektromagnetnega spektra (gl. str. 184). V svetlobnem delu spektra leže le

črte, ki jih emitirajo elektroni, preskakujoč med zunanji energijskimi lupinami, ki so manj razmaknjene. Zato optični spekter težkih elementov v glavnem določajo zunanji (valenčni) elektroni, ki odločajo tudi o kemičnih in drugih lastnostih elementov.

S fino in natančno meritvijo spektralnih črt emisijskega spektra, ki ga sevajo enoatomni plini, ugotovimo, da so nekatere črte razcepljene. Razcepljene črte so tem bolj razmaknjene, čim večje je vrstno število Z . Tako lahko razcepitev črt pri litiju ($Z = 3$) ugotovimo le z zelo občutljivim spektrometrom. Značilna rumena črta (D) natrijeve pare je razcepljena na črti D1 in D2 z valovnimi dolžinama $0,5896 \mu\text{m}$ in $0,5890 \mu\text{m}$. Še bolj sta razmaknjeni temnordeči črti kalija, ki imata valovni dolžini $0,7699 \mu\text{m}$ in $0,7645 \mu\text{m}$.

Razcepitev črt je posledica učinkovanja elektronskega spina na energijska stanja zunanjih elektronov. V stanju s ($l = 0$) ima elektron ne glede na smer spina enako energijo (če le plin ni v magnetnem polju). Stanje p ($l = 1$) in vsako višje orbitalno stanje pa se zaradi spina razcepi na dve stanji z nekoliko različnima energijama, ki ustrezata različnima vrtilnima količinama z $l + \frac{1}{2}$ (spin elektrona paraleln orbitalni vrtilni količini) ter z $l - \frac{1}{2}$ (antiparalelna smer).

Pri **natriju** je zunanji valenčni elektron normalno v stanju 3s (glej tabelo na strani 191). Najnižje vzbujeno stanje $3p_{1/2}$ ustreza celotni vrtilni količini $(1 - \frac{1}{2})\hbar = (\frac{1}{2})\hbar$, naslednje višje stanje $3p_{3/2}$ pa vrtilni količini $(1 + \frac{1}{2})\hbar = (\frac{3}{2})\hbar$. Prehod s prvega vzbujenega stanja $3p_{1/2}$ na osnovno stanje 3s je združen z emisijo črte D1, z drugega $3p_{3/2}$ pa s črto D2.

Pri elementih z **dvema zunanjima elektronoma** (npr. pri heliju ter pri dvovalentnih zemljoalkalnih elementih – beriliju, magneziju, kalciju itd.) so možna vzbujena stanja, pri katerih sta spina obeh zunanjih elektronov paralelna, ter stanja z antiparalelnima spinoma. Dobimo dva sistema energijskih stanj. Zaradi tega je npr. **spekter helija** sestavljen iz dveh sistemov spektralnih črt, kot da bi ta pripadala dvema različnima elementoma, to je, dvema različnima vrstama helija. Imenujemo ju **parahelij** in **ortohelij**. Pri paraheliju so energijska stanja v zvezi z **antiparalelno usmeritvijo spinov** obeh elektronov, tako da je spinska vrtilna količina nič in spin ne vpliva na energijska stanja. Črte parahelija zato niso razcepljene (so **singleti**). Vzburjena stanja ortohelija pa pripadajo **paralelni usmeritvi** obeh elektronskih spinov s skupno spinsko vrtilno količino $(\frac{1}{2} + \frac{1}{2})\hbar = \hbar$. Ta se lahko usmeri paralelno ali antiparalelno z orbitalno vrtilno količino ali pa pravokotno nanjo. Energijska stanja ortohelija so zato tripletna in črte ortohelija so **tripleti**. Osnovno stanje ortohelija (2s) ni možno, saj po Paulijevem izključitvenem načelu (gl. str. 189) ni možno, da bi imela helijeva elektrona v osnovnem stanju enaka kvantna števila. Najnižje vzbujeno stanje ortohelija zato učinkuje kot **metastabilno stanje**. Značilno je, da so možni

le prehodi med singletnimi stanji ter posebej med tripletnimi stanji, verjetnost prehodov med singletnimi in tripletnimi stanji pa je zelo majhna. Zaradi tega sta spektra orto- in parahelija izrazito ločena.

V močnem magnetnem polju pokaže emisijski spekter plinov še dodatno **fino strukturo** (zaradi različne usmerjenosti elektronske orbitalne in spinske vrtilne količine glede na smer zunanega magnetnega polja) ali celo **hiperfino strukturo** (v zelo močnem magnetnem polju, ko vpliva tudi spin atomskega jedra).

V tabeli so navedene nekatere najpomembnejše (najmočnejše) spektralne črte, ki jih sevajo nekateri enoatomni plini med razelektrenjem ali v tokovem loku. Te črte so tipične za posamezne elemente in omogočajo identifikacijo elementov.

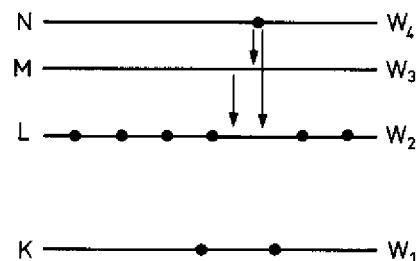
Plini z večatomnimi molekulami ter kapljevine sevajo t. i. **trakast emisijski spekter**. V teh snoveh se atomi medsebojno povezujejo (v molekule). Zaradi medsebojnega učinkovanja se pojavijo nova energijska stanja, ki prepletajo energijska stanja posamičnih atomov, tako da ima emisijski spekter teh snovi obliko trakov, posameznih pasov z gosto prepledenimi spektralnimi črtami (slika 7.16). Tu je pomembna notranja energija molekule (W_{mol}), ki je sestavljena iz notranje energije posamičnih atomov (W_{at} , to je energija elektronov v energijskih lupinah znotraj posameznih atomov), iz energije nihanja atomov okoli težišča molekule (W_{nih}) in iz energije rotacije molekule okrog težiščne osi (W_{rot}):

$$W_{mol} = W_{at} + W_{nih} + W_{rot}$$

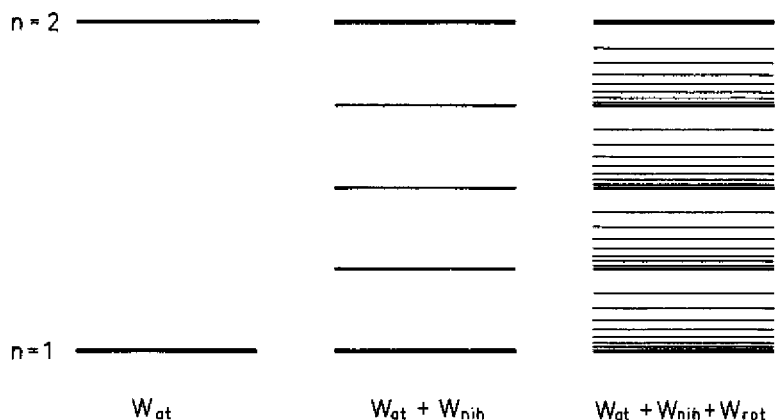
Po zakonih kvantne mehanike sta poleg notranje energije atomov kvantizirani tudi nihajna energija atomov in rotacijska energija celotne molekule. Skokovite spremembe W_{at} že poznamo, to so preskoki med energijskimi stanji elektronov v notranjosti atomov; so velikostnega reda od nekaj eV do več keV.

Možne nihajne energije atomov v molekuli ugotovimo z rešitvijo Schroedingerjeve valovne enačbe za parabolichen potencialni lonec, ki omogoča harmonično nihanje. Ugotovimo, da so spremembe W_{nih} velikostnega reda 0,01 – 0,1 eV. Podobno izračunamo tudi spremembe rotacijske energije molekule. Ta se spreminja še v manjših skokih, okrog 0,001 eV. Vidimo (slika 7.16), da se gosto razporejena rotacijska energijska stanja gomilijo okrog nihajnih energijskih stanj, ki leže med široko razmaknjenimi energijskimi lupinami posamičnih atomov. Rotacijska energijska stanja molekul se vzbudijo z medmolekularnimi trki že pri običajnih temperaturah. Če so poleg tega vzbujena tudi nihajna energijska stanja in celo višja stanja elektronov v atomih, dobimo trakast spekter. Okrog črt, ki ustrezajo spremembam nihajne energije, se gomilijo črte, ki jih snov seva zaradi spremembe rotacijske energije molekul. Če obenem preskoči še elektron v atomu, dobimo novo skupino trakov.

Črte emisijskega spektra, ki jih molekule sevajo zgolj zaradi spremembe rotacijske energije molekul, leže visoko v infrardečem delu elektromagnetnega spektra. Analiza teh črt (t. i. **infrardeča spektroskopija**) je v veliko pomoč raziskovanju strukture in oblike molekul različnih snovi.



slika 7.15



slika 7.16

Najpomembnejše optične spektralne črte, ki jih elementi v plinastem stanju sevajo med razelektrenjem ali v tokovem loku

vodik (H)	$\lambda = 0,656285 \mu\text{m}$ 0,486133
helij (He)	0,388865 0,447148 0,501567 0,587562 0,667815 0,706519
litij (Li)	0,670785 0,610364
dušik (N)	0,410998 0,409994
kisik (O)	0,777193 0,777414 0,777543
neon (Ne)	0,585249 0,640225 0,540056
natrij (Na)	0,588995 0,589592 0,819481
argon (A)	0,811531 0,706722 0,696543
kalijs (K)	0,766491 0,769898
kripton (Kr)	0,587092 0,557029
kadmij (Cd)	0,508582
kсенon (Xe)	0,467123 0,562428
živo srebro (Hg)	0,184968 0,253652 0,435835 0,546074

Sodelovanje med atomi in medsebojno prepletanje njihovih energijskih stanj je posebno izrazito pri trdninah. Emisijski spekter trdnin je zato še bolj razmazan kot pri kapljevinah. **Trdnine sevajo skoraj zvezen spekter.** Energijska stanja valenčnih elektronov (ki povezujejo atome v trdnino) so zaradi močnega medsebojnega učinkovanja atomov tako gosta, da jih praktično ne moremo razločiti. Zato so energijske spremembe zunanjih elektronov v trdnini skoraj zvezne in emisijski spekter zajema praktično vse valovne dolžine. Poseben primer zveznega spektra trdnine je sevanje črne snovi (gl. III. del, str. 85).

Plin, kapljevino ali trdnino pogosto vzbujamo s segrevanjem, to je s povečevanjem povprečne

kinetične energije termično gibajočih se molekul. Ob trkih prejmejo nekatere molekule dovolj energije, da se jim vzbudijo višja energijska stanja. Pri navadnih temperaturah (recimo do nekaj sto °C) se vzbudijo rotacijska stanja molekul ali kvečjemu spodnja nihajna (vibracijska) stanja atomov. Zato snov pri običajnih temperaturah seva pretežno infrardeče žarke. Pri temperaturah več kot 500°C so medmolekularni trki že dovolj močni, da se mnogim atomom vzbudijo tudi višja elektronska stanja. Spekter emitiranega sevanja se zato premakne h krajšim valovnim dolžinam, do vidnega (optičnega) dela elektromagnetnega spektra. Tako sevajo vroča svetila, npr. volframska žarnica ali plamen. Zdaj lahko boljše razumemo, zakaj se pri teh svetilih velika večina porabljene energije potroši za infrardeče sevanje in le nekaj odstotkov za sevanje svetlobe.

Absorpcijski spekter

Najpogosteje vzbujamo atome oz. molekule snovi s segrevanjem ali z razelektrenjem. Lahko pa jih vzbujamo tudi z obsevanjem, npr. s kratkovalovno svetlobo ali z ultravijoličnimi žarki. Zanimivo je, da atomi absorbirajo le fotone, katerih energije sovpadajo z razlikami energij do višjih vzbujenih stanj elektronov. **Absorbirajo se le fotoni, ki prestavijo elektrone v atomih z nižjih energijskih stanj na višja stanja oziroma, ki predstavijo molekule na višja energijska stanja.**

Recimo, da so atomi danega elementa v osnovnem stanju z energijo W_1 , višja stanja z energijami W_2, W_3 itd. pa so prazna. Če to snov presvetlujemo z raznobarvno svetlobo (ki je sestavljena iz fotonov z različnimi energijami), se v atomih absorbirajo fotoni z energijami $W_2 - W_1, W_3 - W_1$ itd. V spektru prepuščene svetlobe torej manjkajo črte s frekvencami $\nu_1 = (W_2 - W_1)/h, \nu_2 = (W_3 - W_1)/h$ itd. Atomi, vzbujeni z absorpcijo vpadnih fotonov, sicer praktično takoj po absorpciji (spontano) preidejo nazaj v osnovno stanje in pri tem sevajo karakteristične črte emisijskega spektra. Vendar te sevajo v vse smeri, tako da na vpadno smer odpade le malo emitirane svetlobe, pa zato te črte v spektru prepuščene svetlobe manjkajo (te črte so v prepuščenem spektru temne v primerjavi z drugimi črtami, ki se v atomih ne absorbirajo). Vidimo, da **atomi absorbirajo črte, ki se ujemajo s črtami njihovega emisijskega spektra.**

Z belo svetlobo posvetimo skozi atomarni (nascentni) vodik in izmerimo spekter prepuščene svetlobe. Opazimo, da je ta enak spektru vpadne svetlobe, če je vodik »hladen«, to je, če so atomi vodika v osnovnem stanju (če je v vsakem vodikovem atomu elektron na najnižji lupini K). V tem primeru namreč lahko vodikovi atomi odvzamejo vpadni svetlobi le ultravijolične črte, ki pripadajo

prvi seriji vodikovega spektra (gl. sliko 7.5 na strani 185). Teh črt pa v vpadni svetlobi ni. Brž ko vodik dovolj segrejemo, da se vzbudi več vodikovih atomov (elektron z lupine K npr. preskoči na lupino L), opazimo, da v prepuščeni svetlobi manjkajo nekatere črte druge serije vodikovega spektra. Njihove fotone so absorbirali vzbujeni vodikovi atomi, katerih elektroni so preskočili z lupine L na višje lupine.

V spektru bele svetlobe, ki jo spustimo skozi natrijevo paro, npr. manjkata rumeni črti D1 in D2, ki sta značilni za natrijev emisijski spekter.

Spekter prepuščene svetlobe, v katerem manjkajo črte, ki jih atomi snovi absorbirajo, se imenuje **absorpcijski spekter snovi**. Ta je ravno tako značilen za snov, kot je značilen njen emisijski spekter. Mereč valovne dolžine manjkajočih črt v absorpcijskem spektru, lahko identificiramo elemente, ki jih presvetlimo. Tako npr. ugotovimo, kateri elementi so v »atmosferi« Sonca in drugih zvezd.

Spekter sončne svetlobe vsebuje veliko temnih črt (t. i. **Fraunhoferjeve črte**; v celoti jih je več kot 2000, nekatere pomembne so navedene v tabeli); to so absorpcijske črte elementov, ki se nahajajo v zunanjih, razmeroma hladnih plasteh Sončeve kromosfere (če merimo sončni spekter na površju zemlje, moramo seveda upoštevati tudi črte, ki se absorbirajo v njenem ozračju). Ugotovili so, da manjkajoče črte večinoma pripadajo elementom, ki so tudi na Zemlji (npr. vodiku, kisiku, železu itd.). Med absorbiranimi črtami nekaterih, npr. črte D₃, niso mogli pripisati nobenemu, takrat znanemu elementu. Sklepali so, da te manjkajoče črte pripadajo elementu, ki je na Soncu; imenovali so ga **helij** (He). Kasneje so helij odkrili tudi na Zemlji, v nekaterih zemeljskih plinih (gl. str. 226). Emisijske črte »zemeljskega« helija se natanko ujemajo z absorpcijskimi črtami, ki jih povzroča »sončni« helij.

Luminiscenca

Vemo, da vsaka snov oddaja termično sevanje (gl. III. del, str. 80), to je zvezni spekter, ki se napaja s termičnim gibanjem atomov snovi in je odvisen od temperature. Obenem pa nekatere snovi včasih oddajajo bolj ali manj diskretne črte infrardečega ali svetlobnega sevanja. Temu pojavu pravimo **luminiscenca**; snov luminiscira. Barva luminiscirane svetlobe je odvisna od vrste snovi, odvisna pa je tudi od načina vzbujanja snovi.

Glede na to, kako snov vzbujamo (to je, kakšno energijo ji dovajamo), da luminiscira, poznamo več vrst luminiscenc.

– **Katodna luminiscenca**. Snov (katodo) obstreliujemo s pospešenimi elektroni ali drugimi električnimi delci. Pri tem del snovi lokalno izpari in v vzbujenem stanju luminiscira. Steklo pod udarci elektronov luminiscira zelenkasto (gl. str. 66).

– **Elektroluminiscenca**; vzbuja jo močno električno polje ali električni tok, npr. razelektrenje.

– **Fotoluminiscenca**; je posledica obsevanja snovi s kratkovalovno svetlobo, ultravijoličnimi, rentgenskimi ali gama žarki.

– **Kemoluminiscenca**; energija se dovaja s kemičnimi reakcijami, npr. z oksidacijo. Poseben primer kemoluminiscence je t. i. **bioluminiscenca**.

– **Termoluminiscenca**; s segrevanjem snovi se v obliki svetlobe sprošča energija, ki je naložena v snovi zaradi poprejšnjega obsevanja npr. z žarki gama. Termoluminiscence ne smemo zamenjati s termičnim sevanjem.

Pomembne Fraunhoferjeve črte sončnega spektra

Ime črte	λ (μm)	Element, ki absorbira črto	Barva
A	0,7594– 0,7621	O ₂ (pas črt)	temno rdeča
B	0,6867– 0,6884	O ₂ (pas črt)	temno rdeča
C	0,6563	H	rdeča
D ₁	0,5896	Na	oranžno rumena
D ₂	0,5890	Na	oranžno rumena
D ₃	0,5876	He	zlato rumena
E ₂	0,5270	Fe	zelena
b ₁	0,5184	Mg	zelena
b ₃	0,5170	Fe	zelena
c	0,4958	Fe	modro zelena
F	0,4861	H	čista modra
d	0,4668	Fe	vijolično modra
f	0,4340	H	vijolično modra
G	0,4308	Fe, Ca	vijolično modra
h	0,4102	H	vijolična
H	0,3968	H	vijolična

– **Triboluminiscenca;** nekateri minerali luminescirajo, če jih mehansko obdelujemo, npr. drobimo, brusimo ipd.

V naštetih primerih snov luminescira zato, ker del prejete energije (preden se ta porazgubi po snovi kot toplota) preoblikuje in jo oddaja kot svetlobo. To omogočajo t. i. **luminescenčni** ali **optični centri (aktivatorji)** v snovi, npr. razne nečistoče ali kemične primesi, pri kristalnih snoveh pa predvsem nepravilnosti v kristalni zgradbi (točkasti defekti ali dislokacije, gl. I. del, str. 132). Ti centri povzročajo dodatna, izrazito ločena energijska stanja, ki se z absorpcijo energije vzbudijo ter nato z emisijo svetlobe preidejo nazaj v osnovno stanje.

Nekatere snovi luminescirajo (oddajajo svetlobo) praktično že med samim vzburjanjem (z zakasnitvijo manj od 10^{-7} s). Takšni luminescenci pravimo **fluorescenca**. Snov med vzburjanjem (npr. obsevanjem) flourescira. Če pa snov prejeto energijo nekaj časa zadržuje in jo sprošča postopoma, tako da luminescira tudi potem, ko je več ne vzbujamo, govorimo o **fosforescenci**. Snov lahko fosforescira od nekaj ms do več dni.

Fluorescenca

Najenostavneje vzbujamo snov z obsevanjem, npr. z ultravijoličnimi žarki, zato je fotoluminiscenca najpogostejša in tudi praktično najpomembnejša. Načeloma lahko fluorescira vsaka snov, če le ima nekaj ostro definiranih in razmaknjenih energijskih stanj, kakršna ima npr. kalijeva in natrijeva para. Če pa snov takšnih stanj nima, jih včasih lahko ustvarimo z dodatki aktivatorjev ali luminescenčnih centrov. Ti omogočajo, da se del absorbirane energije predela v svetlobo z ozkim pasom valovnih dolžin.

Z absorpcijo fotonov vpadnega sevanja se luminescenčni centri snovi vzbudijo, to je, prestavijo se v višje energijsko stanje. Če se vrnejo v osnovno stanje v enem skoku, oddajo sevanje z valovno dolžino, ki je enaka valovni dolžini vpadnega sevanja. Lahko pa prehajajo v osnovno stanje postopoma prek vmesnih vzbujenih stanj in pri tem oddajajo fotone z manjšo energijo, to je, fluorescirajo sevanje z večjo valovno dolžino, kot jo ima vzbujevalno sevanje.

Snov fluorescira sevanje z daljšo ali kvečjemu enako valovno dolžino, kot je valovna dolžina absorbiranega vzbujevalnega sevanja.

Če npr. obsevamo snov z modro svetlobo, lahko fluorescira v modri, zeleni, ... ali rdeči svetlobi, ne more pa fluorescirati vijolično in še manj ultravijolično.

Energija sevanih fotonov je manjša ali kvečjemu enaka energiji absorbiranih fotonov.

Barva fluorescirane svetlobe je odvisna od vrste snovi ter od kemične narave aktivatorjev (lumini-

cenčnih centrov), njihove koncentracije in vrste vpadnega sevanja. V tabeli so navedene nekatere fluorescenčne snovi in barva emitirane svetlobe pri osvetlitvi snovi z belo svetlobo (od te je pomembna predvsem vijolična barva). Omenimo še, da fluorescirajo tudi različni detergenti (modrikasto, če jih osvetlimo z vijolično svetlobo ali ultravijoličnimi žarki). Zaradi tega npr. fluorescirajo obleke obiskovalcev v nočnih barih ali diskih, kjer prevladuje ostra svetloba, ki vsebuje tudi nekaj ultravijoličnih žarkov (po pranju ostane v blagu nekaj sledi detergenta, ki fluorescira).

Barva emitirane svetlobe se lahko bistveno spremeni že ob majhnih dodatkih primesi. Tako npr. kemično čist antracen fluorescira vijolično (če ga obsevamo z UV), običajni antracenski kristali pa zelenkasto (ker vsebujejo majhne sledi naftalina, ki fluorescira zeleno). Vpadno ultravijolično sevanje sicer v glavnem absorbirajo molekule antracena, toda večina tega se s trki prenese na redke molekule naftalina, ki nato fluorescirajo zelenkasto.

Fluorescenca nekaterih snovi pri obsevanju z belo svetlobo

jod (para pri navadni temperaturi)	rumeno rjavo
kalij (para 300–400°C)	rdeče
natrij (para 350°C)	rumeno
rubidij (para 270°C)	rdeče
antracen (alkohol)	vijolično
eosin (alkohol ali voda)	rumeno
eskulin (alkohol)	modro
fluorescin (bazično topilo)	zeleno
kininsulfat (voda)	vijolično
rodamin (voda)	zeleno
resorcin (voda)	oranžno rdeče

Kot aktivator (luminescenčni centri) se običajno uporabljajo alkalne kovine ter srebro, baker, mangan, antimon in drugi. Navadno je težišče oddane svetlobe v zelenem delu spektra, če je aktivator baker, v modrem pri aktivatorju antimonu in v oranžno rdečem delu, če kot aktivator uporabimo mangan. S primerno kombinacijo različnih kristalov in aktivatorjev dosežemo, da se emitira bela svetloba. Tako oddajajo belo svetlobo **fluorescenčne svetilke**.

V fluorescenčnih ceveh je mešanica živosrebrne pare in argona pri zmanjšanem tlaku okrog 100 mbar. Na cev je priključena izmenična napetost, tako da v cevi nastajajo razelektritve (gl. str. 66), pri čemer živosrebrna para oddaja značilno zeleno vijolično svetlobo ter ultravijolične žarke. Argon omogoča vžig hladne cevi (to je začetek razelektritev), ker je v začetku živo srebro še kondenzirano na stenah cevi. Te so namreč na notranji strani prevlečene s fluorescenčnimi plastmi, ki absorbirajo živosrebrno sevanje in ga »predelajo« v belo svetlobo. Fluorescenčni sloj mora biti dovolj debel, da absorbira večino živosrebrnega sevanja, ne sme pa biti preveč debel,

da ne absorbira tudi nastale bele svetlobe ($10\ \mu\text{m}$ debel sloj npr. absorbira okrog 99% ultravijoličnih žarkov in le okrog 10% svetlobe). Navadno se uporablja kalcijev halogenfosfat, aktiviran z antimonom in manganom. Ta oddaja široka pasova v modrem ($0,490\ \mu\text{m}$) in oranžnem ($0,592\ \mu\text{m}$) delu spektra; prvi je odvisen od koncentracije aktivatorja Sb, drugi pa od koncentracije Mn. S primerno izbiro obeh je emitirana svetloba zelo blizu beli. Navadno je ta bela svetloba »trda«, kar pomeni, da ima premalo rdeče komponente, da bi bila povsem podobna sončni beli svetlobi. Drugi fluorescenčni sloji fluorescirajo takole:

Cd borat (Mn)	rožnato
Ca volframat	modro
Zn silikat (Mn)	zeleno
Ca silikat (Mn)	oranžno
Zn sulfid (Ag)	modro
Ca, Zn fosfat (Tl)	modro

Za ilustracijo si oglejmo energijske razmere pri običajni 40-vatni fluorescenčni svetilki. Od 40 W, porabljenih za razelektrjenje v živosrebrni pari, se 1 W takoj predela v svetlobo (ki jo seva živosrebrna para), 24 W se preoblikuje v ultravijolične žarke in 15 W se izgubi kot toplota. Ultravijolični žarki se v fluorescenčnem sloju spremenijo v svetlobo (7 W) in v infrardeče sevanje (17 W). Torej dobimo od celotnih 40 W porabljene električne moči 8 W svetlobne in 32 W toplotne moči. Ali drugače: 20% porabljene električne moči se spremeni v svetlobo, 80% pa se porabi za segrevanje (27% kot toplota in 53% kot infrardeče sevanje).

V splošnem snov močneje fluorescira v trdnem stanju kot v tekočem. Npr. benzen fluorescira v tekočem stanju le medlo (tem manj, čim višja je temperatura), v zmrznjenem stanju pa močno. Naftalin, ki je pri sobnih temperaturah v trdnem stanju, fluorescira zelo močno. Če ga raztalimo, njegova fluorescenca povsem izgine. To je zato, ker na luminiscenco vplivajo predvsem nepravilnosti kristalne zgradbe trdne snovi.

Omenimo še zanimivost, da pri osvetlitvi z nevidnimi ultravijoličnimi žarki skoraj vse **organske snovi** fluorescirajo blede modrikasto svetlobo, tako npr. tudi lasje, koža, očesna roženica in leča itd. Umetni zobje ne fluorescirajo, zato so pri ultravijolični osvetlitvi v temi črni, naravni zobje pa svetlikajo modrikasto. Fluorescirajoča očesna leča enakomerno osvetljuje celotno mrežnico, tako da »vidimo« svetlomodro meglico.

Pomembna je tudi **katodna luminiscenca**, to je luminiscenca snovi zaradi obstreljevanja s pospešenimi električnimi delci, npr. z elektroni. Tako npr. steklo fluorescira zelenkasto, če ga zadevajo pospešeni elektroni (potem ko ti preletijo napetost nekaj kV). Fluorescenca te vrste izkoriščamo pri svetlobnih zaslonih katodne cevi, TV ekrana ipd. Plast cinkovega sulfida (ZnS) fluorescira zelenkasto (težišče spektra pri

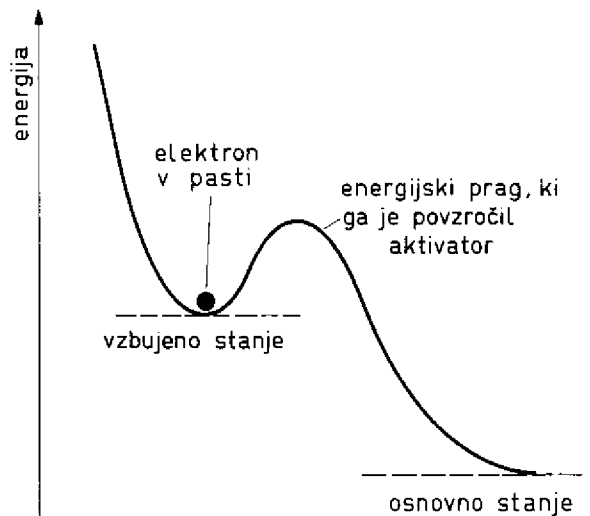
$0,540\ \mu\text{m}$), če je aktivator baker, in modrikasto ($0,450\ \mu\text{m}$) pri aktivatorju srebru. Zmes cinkovega sulfida in cink-kadmijevega sulfida (oba aktivirana s srebrom) se uporablja pri zaslonu z belo svetlobo. Fluorescenčna plast tribarvnega zaslona pa je sestavljena iz treh slojev, npr. cinkov sulfid s srebrom ($0,450\ \mu\text{m}$), cinkov silikat z manganom ($0,529\ \mu\text{m}$) in cinkov fosfat z manganom ($0,641\ \mu\text{m}$).

Pomembne fluorescenčne snovi so še antracen, naftalin, natrijev jodid (aktiviran s talijem), cezijev jodid (Tl) idr., ki se uporabljajo za detekcijo hitrih električnih delcev (npr. protonov) ter žarkov gama (gl. Scintilacijski števci, str. 248). S tem v zvezi omenimo še cinkov sulfid, ki se uporablja pri **urah s svetlečimi kazalci**. Obsevajo ga žarki alfa, ki jih oddaja radioaktivni radij (gl. str. 226), ali žarki beta (elektroni), ki jih seva radioaktivni tritij. Zmes prahu cinkovega sulfida in radioaktivnega vira se uporablja kot fluorescenčna barva za kazalce; fluorescira modrikasto belo svetlobo. Prvotno so kot radioaktivni vir uporabljali radij. Ker pa ta poleg žarkov alfa oddaja tudi žarke gama (gl. str. 226), so prišle ure s svetlečimi kazalci na slab glas, da so zdravju škodljive. Zato so kasneje radij nadomestili s tritijem, ki ne seva tovrstnih žarkov.

Kot **elektroluminiscenčni** zaslon se uporablja predvsem cinkov sulfid z različnimi primesmi (aktivatorji). V kristalu sproščeni elektroni se v močnem električnem polju pospešijo in optično vzbujajo luminiscenčne centre kristala. Barva emitirane svetlobe je modra ($0,463\ \mu\text{m}$), če sta aktivatorja baker in brom, zelena ($0,524\ \mu\text{m}$) pri aktivatorjih bakru in kloru ter rumena ($0,592\ \mu\text{m}$), če je dodan še mangan.

Fosforescenca

S pojmom fosforescenca označujemo pojav, da snov sama od sebe oddaja svetlobo, ne da bi ji v ta namen posebej dovajali energijo. Ime izvira od belega fosforja, ki se v temi medlo svetlika.



slika 7.17

Fosforescenca fosforja je posledica njegove počasne oksidacije na zraku (z oksidacijo sproščena energija se deloma pretvarja v svetlobo), kar pomeni, da je poseben primer **kemoluminiscence**. V ta okvir sodi tudi t.i. **bioluminiscenca**. Nekatera živa bitja (npr. kresničke, svetleči se črvi, bakterije, plankton, številne globokomorske ribe) vsebujejo organsko snov **luciferin** (sestavljeno iz molekul ATP). Oksidacijo katalizira encim luciferaza, pri čemer se del sproščene energije oddaja kot modrikasta svetloba.

V zvezi s fotoluminiscenco govorimo o fosforescenci, če obsevana snov prejeto vzbujevalno energijo za nekaj časa zadrži in jo nato postopoma sprošča, tako da snov luminiscira tudi po končanem obsevanju. Od fluorescenčnih snovi fosforescirajo one, pri katerih se vzbujeni elektroni zadržujejo v nekakšnih pasteh (t.i. **metastabilnih stanjih**, slika 7.17). Vzbujeni elektroni te pasti sčasoma preskakujejo (ali jih prebadajo), tako da se naložena energija postopoma (bolj ali manj hitro) sprošča. Vse kristalne fluorescenčne snovi so tudi fosforescenčne, pri čemer ima emitirana svetloba v splošnem daljšo valovno dolžino kot fluorescenčna svetloba. Eskulin npr. fluorescira (med obsevanjem z belo svetlobo) v močni modri svetlobi ($0,443 \mu\text{m}$), po obsevanju pa fosforescira šibko zeleno svetlobo ($0,540 \mu\text{m}$). Kalcijev sulfid (CaS_2) fosforescira zelenkasto še več ur po končanem obsevanju.

V splošnem je verjetnost za fosforescenco (in njena intenziteta) tem manjša, čim nižja je temperatura snovi. Al-Pt cianid npr. po obsevanju ne fosforescira, če je ohlajen na zelo nizko temperaturo tekočega vodika, pri sobnih temperaturah pa fosforescira bleščeče zeleno.

Pojav, da s segrevanjem snovi sprožimo njeno fosforescenco, imenujemo **termoluminiscenca**. S segrevanjem dovedemo elektronom v pasteh dovolj energije, da preskočijo pragove pasti (se sprostijo) in nato razliko energije oddajo kot svetlobo.

Nekateri apnenci in graniti v temi fosforescirajo, če jih segrevamo. Ko se temperatura segretega minerala ustali, fosforescenca postopoma (npr. v nekaj minutah) ugasne. Če mineral nato ohladimo in spet segrejemo, nič več ne fosforescira. Pač pa med segrevanjem ponovno fosforescira, če ga poprej obsevamo z rentgenskimi žarki ali še bolje – z žarki gama. Termoluminiscenca naravnih mineralov je torej znamenje, da so v njihovi bližini nahajališča radioaktivnih rudnin (npr. urana ali torija), ki so minerale skozi vso geološko zgodovino obsevale. Intenziteta termično vzbujene fosforescence mineralov je merilo za jakost sevanja in za čas obsevanja mineralov. Tako lahko s pomočjo termoluminiscence apnenec ugotovljamo nahajališča radioaktivnih rudnin (in to bolj učinkovito kot npr. s pomočjo radioaktivnih števecv, gl. str. 247).

Tudi pri alkalno halogenih kristalih (npr. LiF , LiCl ,

NaCl) lahko z obsevanjem gama vzbudimo termoluminiscenco, zato se LiCl uporablja kot radiacijski dozimeter. Neobsevan kristal NaCl (kuhinjska sol) seveda ne kaže termoluminiscence. Zanimivo pa je, da postane luminiscenčen, če ga fino zmeljemo. Očitno se elektroni v kristalu med mehanskim drobljenjem (verjetno s kakšnim piezoelektričnim učinkom) vzbudijo do metastabilnih stanj, podobno kot med obsevanjem.

Med segrevanjem se električna prevodnost termoluminiscenčne snovi poveča. Elektroni iz metastabilnih pasti (kjer so vezani na dana mesta v kristalu) se namreč s segrevanjem sproščajo in postajajo prevodni.

Stimulirana emisija sevanja

V poglavju absorpcijski spekter (str. 196) smo omenili, da se med prehodom svetlobe skozi snov v atomih oz. molekulah snovi absorbirajo le fotoni, katerih energija se natančno ujema z razliko energij med vzbujenimi in osnovnimi stanji atomov oz. molekul. Če ima npr. elektron v osnovnem stanju atoma energijo W_1 , v vzbujenem stanju pa energijo W_2 , se absorbira foton z energijo $h\nu = W_2 - W_1$ in elektron se z osnovnega stanja W_1 prestavi na vzbujeno stanje W_2 (slika 7.18, a/ pred absorpcijo, b/ po absorpciji). Elektron ne vzdrži dolgo v vzbujenem stanju W_2 ; spontano preide nazaj v osnovno stanje W_1 in pri tem odda foton z energijo $h\nu = W_2 - W_1$ (slika 7.19). S spontano emisijo oddani foton ima sicer enako energijo kot prvotni foton, absorbiran iz vpadnega sevanja, vendar ni fazno povezan z njim (nista koherentna) in širi se v poljubni smeri, tako da se ti fotoni izgubljajo iz vpadne smeri. Zaradi absorpcije fotonov v snovi se energijski tok fotonov (P) med prehodom skozi snov eksponentno zmanjšuje z dolžino poti skozi snov (gl. Absorpcija svetlobe, III. del, str. 93):

$$P = P_0 \exp(-ux)$$

P_0 je vpadni tok fotonov, P je tok, prepuščen skozi snov po poti x ; u je atenuacijski koeficient, odvisen je od vrste snovi in od energije fotonov.

Zanimivo je, da lahko foton z energijo $h\nu = W_2 - W_1$ (ki npr. prestavi elektron z osnovnega stanja W_1 na vzbujeno stanje W_2) prisili že vzbujeni atom (z elektronom v vzbujenem stanju W_2), da takoj preide nazaj v osnovno stanje W_1 in pri tem odda foton z enako energijo $h\nu = W_2 - W_1$ (slika 7.20). Govorimo o **stimulirani ali prisilni emisiji**. Razlika v primerjavi s spontano emisijo je predvsem v tem, da **so s stimulirano emisijo oddani fotoni v vsakem pogledu enaki vpadnim fotonom, so koherentni z njimi, enako polarizirani, predvsem pa se širijo v enaki smeri kot vpadni fotoni**. Torej se energijski tok vpadnih

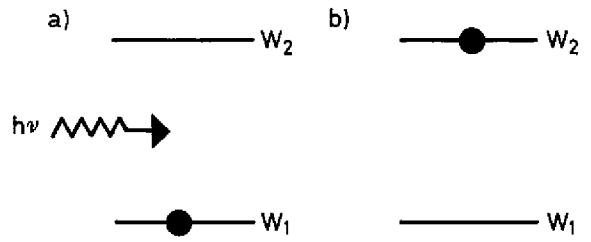
fotonov med prehodom skozi snov s stimulirano emisijo povečuje, in to eksponentno z dolžino poti (sliki 7.21 in 7.22), kot da je atenuacijski koeficient snovi (u) negativen (t.i. **negativna absorpcija**).

Vidimo, da se energijski tok fotonov med prehodom svetlobe skozi snov zaradi absorpcije fotonov zmanjšuje, zaradi stimulirane emisije pa povečuje. Kateri od teh (nasprotno učinkujočih) pojavov prevladuje, je odvisno od zasedenosti osnovnih in vzbujenih stanj v različnih atomih snovi. V povsem nevzbujeni snovi (zasedena so le osnovna stanja, vzbujena so prazna) je možna le absorpcija fotonov.

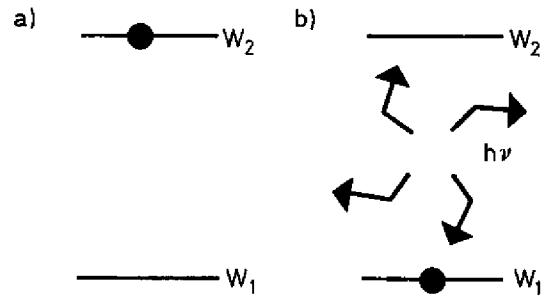
Recimo, da je snov vzbujena tako, da je N_1 atomov še v osnovnem stanju, N_2 atomov pa je vzbujenih. Stimulirana emisija prevladuje nad absorpcijo, če je vzbujenih atomov več kot nevzbujenih, to je za $N_2 > N_1$. Atenuacijski koeficient (u) je premo sorazmeren z razliko zasedenosti vzbujenih in nevzbujenih stanj:

$$u = \text{konst.} (N_2 - N_1)$$

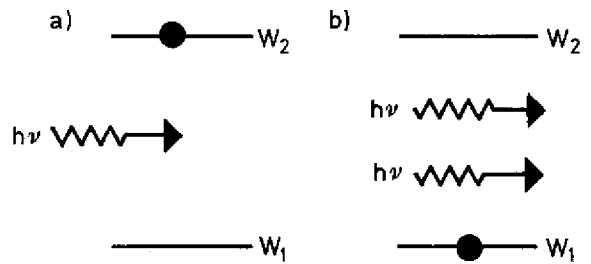
Stimulirana emisija torej prevladuje nad absorpcijo in z njeno pomočjo lahko ojačimo svetlobo, če je v snovi več vzbujenih atomov kot nevzbujenih. To dosežemo z optičnim ali električnim »pumpanjem« laserske snovi.



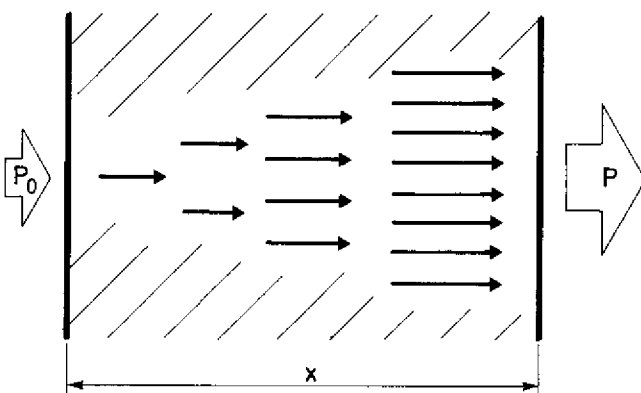
slika 7.18



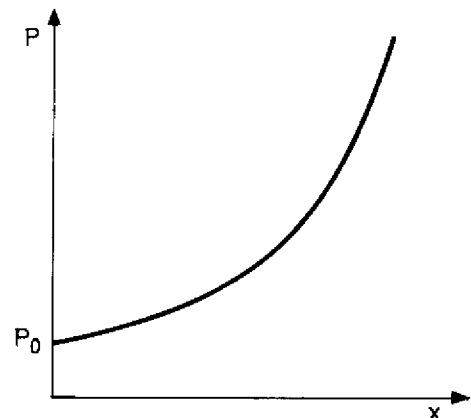
slika 7.19



slika 7.20



slika 7.21



slika 7.22

Laser

Kot laser (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) je primerna snov, ki ima poleg množice gosto razporejenih vzbujenih stanj še ločeno, ostro določeno vzbujeno stanje (npr. W_m), ki je tik pod pasom vzbujenih stanj (slika 7.23). To vmesno stanje mora biti **metastabilno**, tako da se ne izprazni takoj s spontano emisijo. Z močno bliskovno lučjo vzbudimo čimveč atomov, da preidejo iz osnovnega stanja v pas vzbujenih stanj. Od tam se spontano, z emisijo termičnega sevanja, »spuščajo« na manj vzbujeno metastabilno stanje. Tako se energija bliskovne luči deloma nalaga v lasersko snov v obliki energije metastabilnega stanja vzbujenih atomov (t. i. **optično črpanje** laserske snovi). Pri nekaterih laserjih poteka to črpanje kontinuirno, pri drugih pa v pulzih.

Kot primer omenimo laser z **rubinovit kristalom**. To je kristal aluminijevega oksida (Al_2O_3), pri katerem je nekaj (do 0,05%) atomov aluminija nadomeščenih s kromovimi ioni (Cr^{+++}). Kristal vzbudimo z bliskovno lučjo (mešanica neona in kriptonu), ki oddaja zeleno svetlobo. Vzbudijo se stanja kromovih ionov. Tik pod pasom gostih vzbujenih stanj sta blizu stoječi metastabilni stanji, ki se med delovanjem laserja praznita s stimulirano emisijo rdeče svetlobe ($0,6927 \mu m$ in $0,6943 \mu m$).

Laser se »vžge« sam od sebe, ko se vzbudi dovolj atomov (njihova metastabilna stanja se napolnijo). Nekateri vzbujeni atomi spontano preidejo v osnovno stanje in pri tem emitirajo (v splošnem v vse smeri) karakteristično svetlobo, ki stimulira nadaljnje prehode in s tem sproži laser. Da se stimulira čimveč prehodov (in se svetloba čimbolj ojači), je laserska snov med vzporednima (ravnima ali rahlo konkavnima) zrcaloma (slika 7.24). Svetloba, ki se emitira natančno vzdolž osi kristala (to je, v smeri pravokotno na zrcali), se večkrat odbije sem ter tja in tako večkrat preide lasersko snov, s čimer se močno ojači. V drugih smereh emitirana svetloba se ne ojači tako močno; absorbira se v stranskih stenah cevi. S stimulirano emisijo najmočnejše ojačena svetloba se torej širi natančno vzdolž osi kristala; dobimo **vzporeden snop** (če sta le zrcali natančno vzporedni) ojačene **koherentne** svetlobe. Eno od zrcal je polprepustno, skozenj izhaja ojačena laserska svetloba.

Vzporednost prepuščenega laserskega žarka je omejena zaradi uklona svetlobe na zrcalu (gl. III. del, 7.11, str. 162). Snop mora biti divergenten vsaj za kot $\alpha_1 \approx \lambda/D$, kjer je D premer zrcala, λ pa valovna dolžina laserske svetlobe. Za $\lambda = 0,69 \mu m$ in $D = 10 \text{ cm}$ dobimo $\alpha_1 \approx 7 \cdot 10^{-6}$. Torej se 10 cm širok snop svetlobe po razdalji 1 km razširi le na 1,4 cm ($0,7 \text{ cm}$ na vsaki strani).

Z večkratnimi odboji svetlobe nastane v laserski snovi med vzporednima zrcaloma stoječe svetlobno valovanje (podobno kot pri transversalnem

valovanju na napeti struni, gl. III. del, str. 31). To je možno le, če je razdalja L med zrcaloma celoštevilčni mnogokratnik polovične valovne dolžine svetlobe v laserski snovi (λ/n , n = lomni količnik laserske snovi za emitirano svetlobo), to je, če velja:

$$L = N\lambda/2n \quad (7.22)$$

N je poljubno celo število: $N = 1, 2, 3, \dots$. V tem primeru se namreč svetloba, ki potuje skozi lasersko snov v eni smeri, fazno ujema z odbito svetlobo in se zato z interferenco ne izniči.

Laser deluje le za valovno dolžino λ , ki je dana z razliko energijskih stanj laserske snovi, npr. $\lambda = c/v = ch/(W_m - W_1)$, mora pa obenem tudi zadoščati zgornjemu interferenčnemu pogoju (7.22). Zaradi tega je natančna nastavitve zrcal (in njihova vzporednost) bistvena za uspešno delovanje laserja. Ta pogoj je zaradi naravne širine spektralnih črt (gl. 7.21) nekoliko omiljen in ga v praksi ni težko izpolniti.

Če želimo, da je prepuščena (ojačena) laserska svetloba **linearno polarizirana**, morata biti mejni ploskvi laserskega kristala rezani poševno, tako da je normala ploskve nagnjena za polarizacijski kot α_p glede na smer žarka (slika 7.25). Svetloba, ki je polarizirana v vpadni ravnini, se od tako nagnjene ploskve ne odbije (v celoti preide skoznjo, gl. III. del, str. 170). Po večkratnih prehodih laserskega kristala (v obeh smereh) se močno ojači predvsem svetloba, ki je linearno polarizirana v vpadni ravnini kristala. Pri plinskem laserju sta refleksi zrcali zunaj cevi, okno cevi pa je nagnjeno za polarizacijski kot (stekla).

Ker je laserska svetloba koherentna, se uporablja pri različnih interferenčnih poskusih (npr. za holografijo, gl. III. del, str. 163) in za prenos informacij (v telekomunikaciji, podobno kot mikrovalovi ali radijski valovi). Izredno popolna vzporednost laserskega snopa omogoča prenos signalov na velike razdalje (npr. do Lune), merjenje razdalj ter močno fokusiranje svetlobne energije na majhno območje (kjer temperatura močno naraste). Z laserjem npr. lahko varimo, režemo ali vrtamo najtrše kovine ter diamante. Uporablja se tudi v medicini, npr. za fino varjenje očesne mrežnice na zadnjo steno očesnega zrkla. Z razvijanjem novih, močnejših vrst laserjev je njihova uporabnost v moderni tehniki še neomejena.

Od različnih laserskih sistemov omenjamo najznajčilnejše.

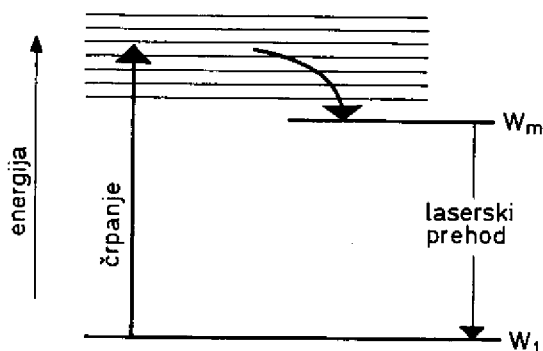
Eden prvih – **rubinski laser** – deluje z optičnim črpanjem, večinoma v pulzih (slika 7.26); oddaja rdečo svetlobo z valovno dolžino $0,694 \mu m$. V posameznem pulzu (ki traja okrog ms) se sproži okrog 2J svetlobne energije, kar daje temu laserju povprečno moč okrog 2 kW, najvišja moč (ki traja le nekaj ns) pa je lahko celo več MW. Rubinski laser se uporablja predvsem za rezanje in vrtanje, v medicini ter za holografijo.

Od kristalnih laserjev z optičnim črpanjem ome- nimo še **neodimov laser**. Lasersko aktivni ioni Nd^{+++} v različnih steklih ali v kristalu YAG (itrij- aluminijev garnet) imajo poleg pasu gostih vzbuj- enih stanj še odvojeni metastabilni stanji (W_m in W_2 na sliki 7.27). Laserski prehod je od višjega metastabilnega stanja W_m na nižje stanje W_2 (in ne neposredno na osnovno stanje W_1). To olaj- šuje start laserja (ker ni potrebno močno pred- hodno pumpanje) in s tem omogoča večji optični izkoristek. Neodimov laser emitira črto z valovno dolžino $1,06 \mu m$ v infrardečem delu spektra.

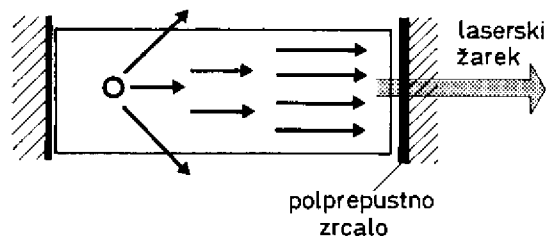
Poleg kristalnih laserjev so pomembni tudi **plin- ski laserji**, ki delujejo z **električnim črpanjem**. Pri **He-Ne** laserju (plinska mešanica helija in neona v razmerju 5:1, tlak okrog 4 mbar) se z razelektren- jem vzbudijo (s trki pospešenih elektronov) predvsem atomi helija. Ti takoj nato s trki prene- sejo vzbujevalno energijo na atome neona (kate- rih vzbujeno stanje je nekoliko izpod vzbujenega stanja helijevih atomov). Prehod vzbujenih neonovih atomov v osnovno stanje je povezan z emisijo rdeče laserske svetlobe z valovno dol- žino $0,633 \mu m$. Steklena cev s plinsko mešanico je dolga 15–20 cm, odbojna zrcala so zunaj cevi; stranska okna cevi so nagnjena za polarizacijski kot, tako da je prepuščena ojačena svetloba line- arno polarizirana. Moč teh laserjev je le nekaj mW, so pa razmeroma poceni in enostavni, zato so uporabni predvsem za demonstracijske poskuse v šolah.

Podobno kot He-Ne laser deluje tudi **CO₂-laser**. S tlečim razelektrenjem (ali z razelektrenjem s tokovim lokom, gl. str. 67) v razredčenem CO₂ se vzbude rotacijska stanja molekul ogljikovega dioksida. Osnovni laserski prehod je povezan z emisijo črte v infrardečem delu spektra ($10,6 \mu m$), povprečna moč je manj kot 1 W. Uporablja se za rezanje in varjenje kovin ter različnih tkanin. V modrem in vijoličnem delu spektra seva **He-Cd laser**, v ultravijoličnem ($0,337 \mu m$) pa **dušikov laser**.

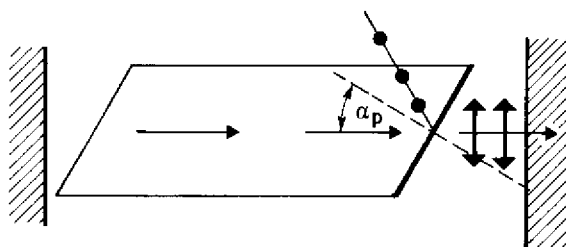
Kristalni in plinski laserji imajo razmeroma maj- hen optični izkoristek, največ do 1%. V tem so veliko ugodnejši **polvodniški laserji**, katerih izko- ristek je nad 10% in se celo lahko približa 100%.



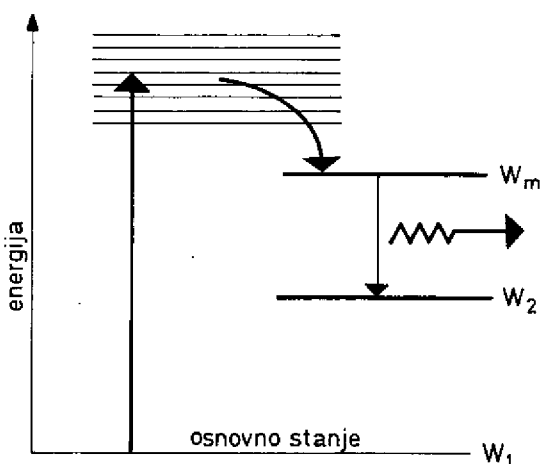
slika 7.23



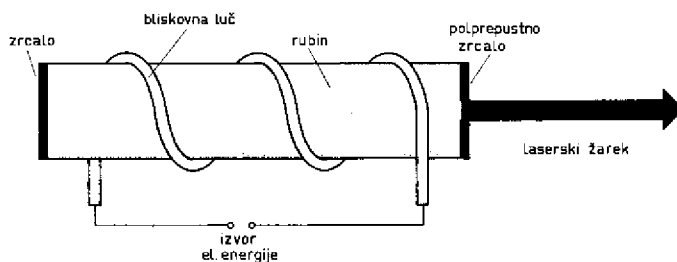
slika 7.24



slika 7.25



slika 7.27



slika 7.26

Pri nekaterih vrstah polvodnikov (npr. pri galije-
vem arsenidu in fosfidu) lahko elektron iz prevod-
nega pasu spontano preskoči v prazno stanje
valenčnega pasu (se rekombinira z vrzeljo, gl. str.
76) in pri tem odda foton. V vmesnem sloju stika
p-n je dovolj stanj prevodnega pasu polnih in
dovolj stanj valenčnega pasu praznih, da se lahko
prožijo stimulirani prehodi (slika 7.28). Prek sloja
n dovedeni elektroni se ob stiku s slojem
p rekombinirajo z vrzelmi in pri tem oddajo
fotone. Spontano emitirani fotoni se sicer širijo
v vse smeri, vendar oni, ki se širijo vzdolž vmes-
nega (stičnega) sloja stika p-n, najverjetneje sti-
mulirajo nove prehode, pa zato laserska svetloba
izstopa iz polvodniške diode v smeri stika (gl.
slika 2.62). Zaradi tega sta izstopni ploskvi kri-
stala spolirani, da učinkujeta kot zrcali.

Ker teče skozi stik p-n veliko elektronov (in ker
skoraj vsak elektron konča z rekombinacijo in
emisijo fotona, tako da je zato optični izkoristek
zelo velik), zadostuje za lasersko delovanje pol-
vodniške diode že majhna površina stika p-n, npr.
 mm^2 (moč do 1 W). Čist galijev arsenid emitira pri
sobnih temperaturah infrardečo svetlobo (0,9
 μm), z nižanjem temperature pa se zmanjšuje tudi
valovna dolžina emitirane svetlobe. Galijev arse-
nid z dodatki fosforja oddaja svetlobo od rdeče
do rumene barve (pri različnih razmerjih arsenid:
fosfid).

Polvodniški laserji so kompaktni, enostavni in
predvsem zelo učinkoviti. Njihovo svetlobno moč
enostavno spreminjamo in kontroliramo s priklju-
čeno električno napetostjo. Zato so uporabni tudi
kot elementi za spreminjanje električnih signalov
v optične.

Maser

Maser (**M**icrowave **A**mplification by **S**timulated
Emission of **R**adiation) deluje podobno kot laser,
le da v mikrovalovnem območju elektromagnet-
nega spektra (valovna dolžina od nekaj 0,1 mm
do 100 mm). Pri laserju izkoriščamo prehode med
vzbujenimi stanji elektronov v posameznih ato-
mih, pri maserju pa prehode med vzbujenimi
vibracijskimi stanji molekul ali med spinskimi
elektronskimi stanji atomov v močnem magnet-
nem polju.

Amonijakov maser vsebuje razredčeno plinsko
mešanico molekul NH_3 . Zaradi nihanja dušiko-
vega atoma ima molekula NH_3 razločno ločeni
energijski stanji; prehod med njima je povezan
z emisijo fotona z zelo natančno določeno
valovno dolžino 12,5 mm. Stalna frekvenca amonijakovega maserja omogoča, da ga lahko upo-
rabljamo kot atomsko uro ter za brezšumno oja-
čevanje mikrovalovnih signalov. Poleg amonija-
kovega uporabljamo še druge plinske maserje;
vsak od njih dela s karakteristično frekvenco.

Druga možnost delovanja maserja je uporaba
različnih energijskih stanj elektronskih spinov

paramagnetnih snovi v močnem magnetnem
polju. Če je npr. spin elektrona (zaradi katerega
ima atom paramagnetne lastnosti, gl. str. 98)
usmerjen vzdolž zunanega magnetnega polja, je
atom v višjem energijskem stanju, kot če je spin
usmerjen nasprotno zunanemu polju. Razlika
teh energijskih stanj je predvsem odvisna od
jakosti magnetnega polja. Torej lahko z magnet-
nim poljem enostavno spreminjamo frekvenco
ojačenega mikrovalovnega signala. Da ne moti
šum zaradi termičnega gibanja atomov, mora biti
kristalni maser ohlajen na temperaturo nekaj
K (npr. s tekočim helijem). Znani kristalni maserji
so npr. kristal silicija z dodatkom fosforja, železo,
krom in drugi. Uporabljajo se predvsem v teleko-
munikaciji za ojačevanje mikrovalovnih signalov.

Rentgenski žarki (žarki X)

S tem imenom označujemo skupino elektromag-
netnih valov z valovnimi dolžinami od približno
10 nm navzdol do 1 pm (gl. III. del, str. 76). Rent-
genski fotoni imajo torej energijo (gl. 6.4) od
okrog 0,1 keV do približno 1000 keV. Sproščajo
se pri obstreljevanju težkih kovin z močno pospe-
šenimi elektroni, nastajajo pa tudi pri različnih
jedrskih reakcijah (gl. str. 233). Običajno jih pri-
dobivamo v rentgenskih ceveh, kot stranski pro-
izvod (največkrat škodljiv in zato nezaželen) pa se
pojavi tudi pri različnih katodnih zaslonih
(kjerkoli curki pospešenih elektronov zadevajo
ob trdno snov). Pravimo, da so dolgovalovni rent-
genski žarki **mehki**, kratkovalovni pa **trdi**; s tem
izražamo njihovo različno prodornost skozi snov.

Rentgenska cev je vakuumsko cev z dvema elek-
trodoma, katodo in anodo (dioda, slika 7.29).
Katodo segrevamo električno, da oddaja elek-
trone. Med pozitivno anodo in negativno katodo
je priključena razmeroma velika enosmerna
napetost U (od 10 do 200 kV), ki pospešuje iz
katode emitirane elektrone, da z veliko kinetično
energijo udarjajo ob anodo. Anoda je iz težke
kovine (npr. Cu, Cr, Mo ali W); grajena je
masivno, da jo lahko od znotraj hladimo z oljem
ali vodo. Okrog 99,9% kinetične energije vpadlih
elektronov se potroši za segrevanje anode, zato
je njeno ohlajevanje zelo zahtevno. Površina
anode je poševna, da se curek vpadnih elektro-
nov porazdeli na večjo ploskev. Preostalih 0,1%
vpadne energije anoda odda v obliki rentgenskih
fotonov.

Zavorno in karakteristično rentgensko sevanje

Elektron po preletu napetosti U vpadne v anodo
s kinetično energijo e_0U . Med prehodom skozi
močna električna polja težkih atomskih jeder se
njegova kinetična energija zmanjša, pa zato po
zakonih klasične elektrodinamike oddaja elektro-
magnetno valovanje, t. i. **zavorno sevanje** (v lite-
raturi se je zanj udomačilo nemško ime
»Brehmsstrahlung«).

Ker lahko elektron odda svojo kinetično energijo ali naenkrat ali v več manjših, različno velikih obrokih (se npr. postopoma upočasnjuje), ima zavorno sevanje **zvezni spekter**. Ta je na spodnji (kratkovalovni) strani omejen. Ko se namreč elektron nenadoma zaustavi (ko vsa svojo kinetično energijo odda v enem obroku), se emitira foton z največjo možno energijo, ki je enaka kinetični energiji e_0U vpadnega elektrona. Temu prehodu ustreza spodnja meja zveznega spektra zavornega sevanja z valovno dolžino λ_{min} , ki je dana z enačbo: $e_0U = h\nu_{max} = hc/\lambda_{min}$ ali

$$\lambda_{min} = hc/e_0U \tag{7.23}$$

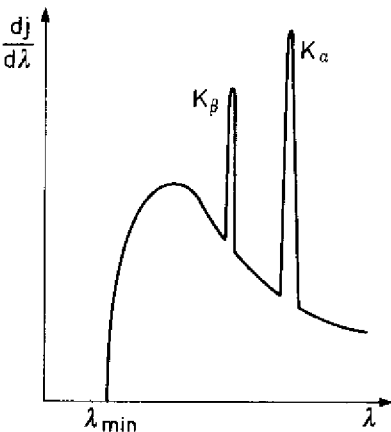
Vidimo, da zavorno sevanje zajema tem krajše valovne dolžine, čim večja je anodna napetost (U) rentgenske cevi. Na sliki 7.30 so podani zvezni spektri zavornega sevanja za različne anodne napetosti U ; ordinata predstavlja $dj/d\lambda$, kjer je dj energijski tok oddanega rentgenskega sevanja z valovno dolžino med λ in $\lambda + d\lambda$. Večji anodni napetosti ustreza tudi večji celoten energijski tok sevanih rentgenskih žarkov vseh valovnih dolžin (ta je dan s ploščino pod krivuljo spektra). Pomembno je, da je spekter zavornega sevanja neodvisen od vrste anode.

Primer:

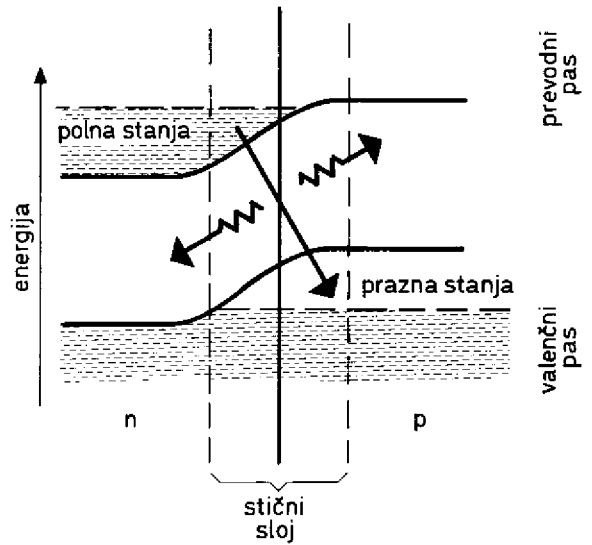
Kolikšna je najmanjša valovna dolžina zavornega sevanja, če je rentgenska cev priključena na napetost $U = 10\text{ kV}$?

$$\begin{aligned} \lambda_{min} &= hc/e_0U = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1} \\ &/ (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 10^4 \text{ V}) = \\ &= 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,12 \text{ nm} \end{aligned}$$

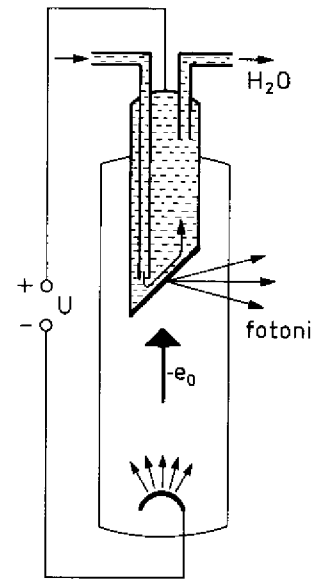
Pri dovolj veliki anodni pospeševalni napetosti U se poleg zavornega sevanja pojavi tudi t.i. **karakteristično sevanje**. Zveznemu spektru se priključijo ostre črte, ki so značilne za anodno kovino, njihova valovna dolžina pa je neodvisna od napetosti (slika 7.31). Nastanek karakterističnih črt si razlagamo takole:



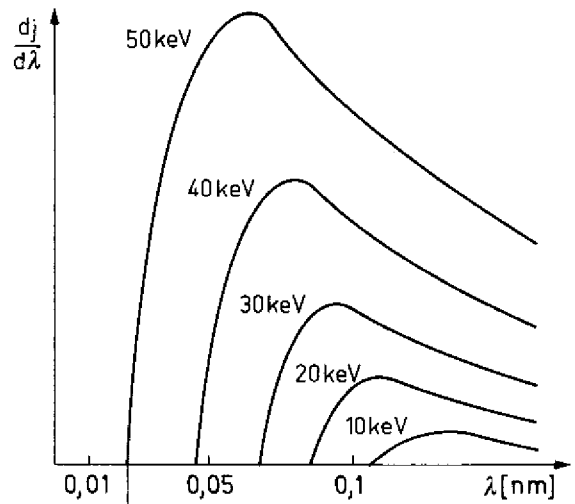
slika 7.31



slika 7.28



slika 7.29



slika 7.30

Nekateri hitri vpadni elektroni prodrejo v notranjost atoma in slučajno izbijejo atomske elektrone z notranjih (zasedenih) lupin, npr. z lupine K ali L (slika 7.32). Tako izpraznjena energijska stanja se takoj nato ponovno napolnijo s preskoki atomskih elektronov z višjih energijskih stanj, pri čemer se emitirajo fotoni karakterističnih črt. Dobimo več serij karakterističnih črt. Serija K npr. nastane, če vpadli elektroni izbijejo atomske elektrone z lupine K (kot na sliki 7.32). Črta K_α ustreza preskoku atomskega elektrona z lupine L na izpraznjeno mesto v lupini K, črta K_β preskoku z lupine M na K itd. Če vpadli elektroni izbijejo atomske elektrone z lupine L, dobimo serijo L karakterističnih črt (L_α, L_β, \dots), ki imajo večjo valovno dolžino kot črte serije K.

Karakteristične črte rentgenskega spektra (npr. serije K) nastanejo le, če je anodna napetost dovolj velika, da je energija vpadnih elektronov večja od vezavne energije elektronov na lupini K (to je za $e_0 U > W_1$).

Primer:

Pri atomu molibdena (Mo) ima najnižje stanje v lupini K energijo – 20 keV, v lupini L energijo – 2,63 keV in v lupini M – 0,41 keV. Molibdenova anoda torej seva karakteristični črti K_α in K_β z valovnima dolžinama $\lambda_{K\alpha} = 1,24 \text{ nm}/(20 - 2,63) = 0,071 \text{ nm}$ ter $\lambda_{K\beta} = 1,24 \text{ nm}/(20 - 0,41) = 0,063 \text{ nm}$. Prva črta serije L pa ima valovno dolžino $\lambda_{L\alpha} = 1,24 \text{ nm}/(2,63 - 0,41) = 0,56 \text{ nm}$. Črte K nastanejo, če je anodna napetost večja od 20 kV.

Karakteristične črte rentgenskega spektra so običajno močne in ostre, zato jih uporabljamo za različne meritve, npr. za merjenje mrežnih konstant različnih kristalov (gl. str. 207) ter za identifikacijo elementov. Izkaže se namreč (t. i. **Mosleyev zakon**), da je valovna dolžina črte K_α za veliko vrstno število Z precej natančno obratno sorazmerna z $(Z - 1)^2$, to je:

$$\lambda_{K\alpha} = \text{konst.}/(Z - 1)^2$$

To lahko ugotovimo tudi neposredno z Bohrovim modelom atoma. V enačbi (7.8) vzamemo $j = 1$ in $n = 2$, v enačbi (7.9) pa za naboj jedra vzamemo $(Z - 1)e_0$ (predpostavljajoč, da drugi elektron v lupini K »zaslanja« atomsko jedro, tako da elektron z lupine L »vidi« naboj $(Z - 1)e_0$, in ne Ze_0) in dobimo za valovno dolžino črte K_α enačbo:

$$\frac{1}{\lambda_{K\alpha}} = R(Z - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{4}\right) \quad \text{ali} \quad \lambda_{K\alpha} = \left(\frac{4}{3}R\right)(Z - 1)^{-2} \quad (7.24)$$

Tu je $R = 1,097 \cdot 10^7/\text{m}$.

Mereč valovno dolžino karakteristične črte K_α , ki jo seva element, lahko iz zgornje enačbe dolo-

čimo njegovo vrstno število Z . Tako so npr. eksperimentalno potrdili, da je naboj atomskega jedra zares neposredno povezan z vrstnim številom v periodnem sistemu elementov. Karakteristične črte leže v rentgenskem območju elektromagnetnega spektra predvsem pri elementih z visokim vrstnim številom Z ; njihova valovna dolžina je tem manjša, čim večje je vrstno število elementa. Seveda so potrebne tudi velike anodne napetosti, npr. čez 100 kV.

Uklon rentgenskih žarkov

Rentgenski žarki so elektromagnetno valovanje (fotoni), zato se (kot vsako drugo valovanje) uklanjajo na ovirah, katerih dimenzije so primerljive z njihovo valovno dolžino. Valovna dolžina rentgenskih žarkov (od nekaj nm do nekaj desetink nm) je približno enaka velikosti atomov oziroma razdalji med atomi v kristalih, pa se zato rentgenski žarki uklanjajo na kristalih podobno kot npr. svetloba na uklonski mrežici (gl. III. del, str. 22 in 158).

V kristalih so atomi razporejeni po kristalnih ravninah, ki so med seboj vzporedne in enako razmaknjene (gl. I. del, str. 129). Vpadni žarek se na posameznih kristalnih ravninah deloma odbija (in to tem močneje, čim gosteje so ravnine naseljene z atomi). Odbiti deli žarkov se medsebojno (z interferenco) ojačujejo, če je razlika optičnih poti na sosednjih ravninah odbitih žarkov enaka celoštevilčnemu mnogokratniku valovne dolžine (gl. III. del, str. 146): $\Delta = N\lambda$, $N = 1, 2, 3, \dots$. Če žarek vpadne na kristal pod kotom δ glede na kristalno ravnino (slika 7.33), se odbita dela žarka (3 in 4) razlikujeta v optični poti za:

$$\Delta = x_{12} + x_{23} - x_{14} = 2d \sin \delta$$

d je razmik sosednjih, vzporednih kristalnih ravnin.

Na danem sistemu vzporednih kristalnih ravnin se rentgenski žarki močno odbijejo, če vpadejo pod kotom δ_N (glede na ravnine), tako da je:

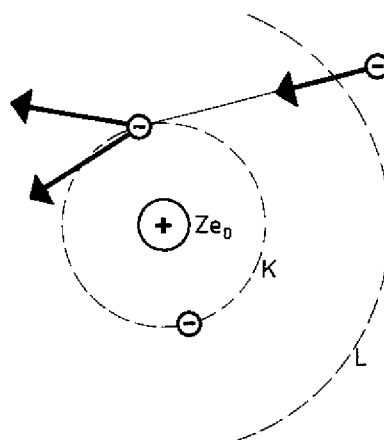
$$\boxed{2d \sin \delta_N = N\lambda} \quad N = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Braggov pogoj za najmočnejši odboj} \quad (7.25)$$

Običajno merimo kot δ_1 najmočnejšega odboja prvega reda ($N = 1$). Smer žarka je npr. stalna, kristal pa vrtimo (slika 7.34). Odbite žarke registramo z detektorjem, npr. z ionizacijskim števcem (gl. str. 248) ali s fotografsko ploščo. Izmerimo kot δ_1 , za katerega je odboj rentgenskih žarkov najmočnejši. Če poznamo kristalovo mrežno konstanto d , lahko s tem izmerimo valovno dolžino (λ) rentgenskih žarkov (**rentgenski spektrograf**). Kristal z znanim d uporabljamo tudi za pridobivanje enobarvnih rentgenskih žarkov. V dani smeri se namreč najmočneje odbijajo le žarki z valovno dolžino λ , ki zadošča Braggovem pogoju:

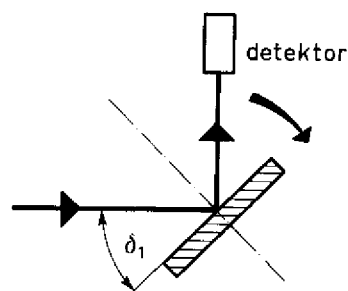
$$\lambda = 2d \sin \delta_1$$

Pri znani valovni dolžini rentgenskih žarkov lahko s pomočjo Braggovega pogoja določimo mrežno konstanto d neznanega kristala. Glede na to, da je v kristalu več različnih sistemov vzporednih kristalnih ravnin (ki se razlikujejo v razmiku d in v gostoti naseljenosti z atomi), dobimo močan odboj prvega reda pri različnih kotih δ_1 . Tako raziščemo celotno prostorsko kristalno mrežo. Problem je v tem, da se lahko odboj prvega reda za goste ravnine (majhen d) prekriva z odbojem višjega reda za redke ravnine (velik d).

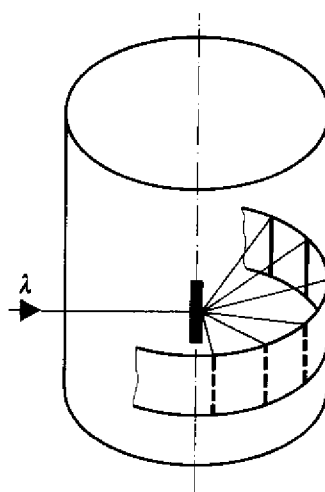
Za merjenje Braggovega kota δ_N potrebujemo razmeroma velik monokristal, to je enovit kristal z jasno določenimi kristalnimi ravninami. Takšnih kristalov ni lahko pridobivati v večjem obsegu. Večinoma so kristali sestavljeni iz različno usmerjenih kristalčkov – kristalitov. Ker taki kristali nimajo enotnih sistemov kristalnih ravnin, ne moremo določiti Braggovih kotov za najmočnejše odboje. Zato uporabimo drugačno metodo, t. i. **Debye-Scherrerjevo metodo**. V prah zdrobljen polikristal je zlepljen v palčko, ki je postavljena vzdolž osi valjaste posode (slika 7.35). Rentgenski curek vstopa v posodo od strani, pravokotno na palčko. Ker so kristalčki v palčki poljubno usmerjeni, je gotovo precej kristalčkov usmerjenih tako, da rentgenski curek vpada na dan sistem kristalnih ravnin teh kristalčkov pod Braggovim kotom in se zato močno odbija. Druga skupina kristalčkov je usmerjena drugače, tako da zadošča Braggovem pogoju drug sistem kristalnih ravnin itd. Odbite rentgenske žarke prestreza film, ki je navit na plašč valjaste posode. Na filmu nastane več črt, simetrično na obeh straneh direktne smeri vpadnih žarkov. Lega posameznih črt pove smer žarkov, odbitih od posameznih sistemov kristalnih ravnin, njihova intenziteta pa je merilo za gostoto atomov na posameznih ravninah. Debye-Scherrerjeva metoda je zelo uporabna za raziskovanje zgradbe različnih kristalnih snovi, npr. kovin in njihovih litin. Prednost je predvsem v tem, da niso potrebni čisti monokristali, ampak zadostuje že kristalni prah. Tudi pri tej metodi povzročajo težave odboji višjih redov, ki se lahko medsebojno prekrivajo.



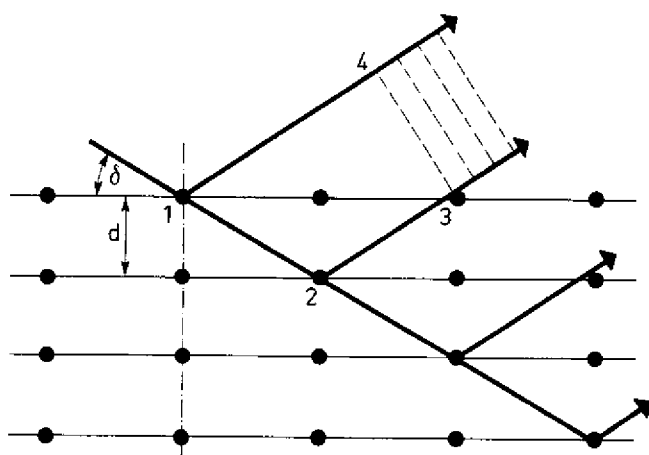
slika 7.32



slika 7.34



slika 7.35



slika 7.33

Absorpcija rentgenskih žarkov

Med prehodom skozi snov rentgenski žarki sodelujejo z atomi snovi, npr. izbijajo elektrone iz atomov (fotoelektrični pojav, podobno kot pri svetlobi, le da veliko močnejše) in s tem ionizirajo atome, lahko se sipljejo na atomih ali prostih elektronih (Comptonovo sipanje, gl. str. 168) ali se absorbirajo v atomih in jih vzbujajo. Pri energijah rentgenskih fotonov nad 1 MeV je pomembna tudi ustavitvev fotonov ob težkih atomskih jedrih in njihova pretvorba v elektronske pare (tvorba parov, gl. str. 253). Zaradi vseh teh pojavov se **energijski tok (P) vpadnih fotonov** med prehodom skozi snov postopoma zmanjšuje. Podobno kot pri svetlobi (gl. III. del, str. 49 in 93) ugotovimo, da se **zmanjšuje eksponentno z dolžino poti (x)** skozi snov:

$$P = P_0 \exp(-ux) \quad (7.26)$$

Tu je P_0 vpadni energijski tok, u pa **atenuacijski koeficient** rentgenskih žarkov za dano snov (merska enota $1/m$). Zadnji je odvisen od gostote (ρ) in vrstnega števila (Z) snovi ter predvsem od valovne dolžine (λ) žarkov. Pogosto je attenuacijski koeficient u premo sorazmeren z gostoto snovi, pa je zato količnik u/ρ (imenuje se **masni attenuacijski koeficient**, merska enota m^2/kg) neodvisen od gostote. Odvisnost attenuacijskega koeficienta u od valovne dolžine λ žarkov je zelo zamotana, ker moramo upoštevati vse pojave, zaradi katerih se rentgenski žarki med prehodom skozi snov izgubljajo iz direktnega snopa. V splošnem je attenuacijski koeficient tem večji, čim večje je vrstno število (Z) elementa (to je, čim več elektronov vsebujejo atomi elementa) ter čim večja je valovna dolžina rentgenskih žarkov (to je, čim manjša je energija fotonov). Približno velja (če le λ ni v bližini valovnih dolžin črt serije K ali L):

$$u = konst. \lambda^3 Z^3 \quad (7.27)$$

Kratkovalovni rentgenski žarki (zelo močni fotoni) imajo majhen attenuacijski koeficient, torej se v snovi malo absorbirajo (zato se imenujejo **trdi žarki**). Dolgovalovni žarki pa so **mehki**, ker imajo velik attenuacijski koeficient in se v snovi močno absorbirajo.

Ker se rentgenski žarki različno absorbirajo v različnih snoveh (se npr. absorbirajo tem močnejše, čim večje je vrstno število Z snovi), se uporabljajo v medicini in industriji.

V **industriji** s pomočjo rentgenskih žarkov ugotavljamo nehomogenosti oziroma nepravilnosti kovinskih odlitkov, zvarkov in podobno. Odlitek presvetlimo z žarki in na drugi strani na filmu prestrežemo prepuščene žarke. Ker imamo opravka s težkimi kovinami (velik Z), ki močno absorbirajo žarke, so potrebni trdi žarki (visoka pospeševalna napetost, od 100 do 200 kV), da vsaj nekaj žarkov prodre skozi debele plasti

kovinskih odlitkov in osvetli film. V smereh, v katerih žarki naletijo na zračne mehurčke (nepravilnost odlitka), se manj absorbirajo in zato močnejše osvetlijo film; na filmu nastane senca mehurčka. Odlitek presvetlimo v različnih smereh in tako ugotovimo velikost in lego mehurčka v odlitku (t.i. **rentgenska defektoskopija**).

Za uporabo v **medicini** zadostujejo mehki rentgenski žarki (pospeševalna napetost do 50 kV). Na filmu nastanejo senčne slike kosti, ki vsebujejo nekaj težkih elementov (predvsem Ca in Fe) in zato močnejše absorbirajo rentgenske žarke kot npr. meso ali druga mehka tkiva, ki vsebujejo pretežno lahke elemente (ogljik, vodik, kisik). Želodec in druge notranje organe slikajo tako, da jim pred slikanjem dodajo snovi s težkimi elementi (npr. barijeve soli).

DO TU

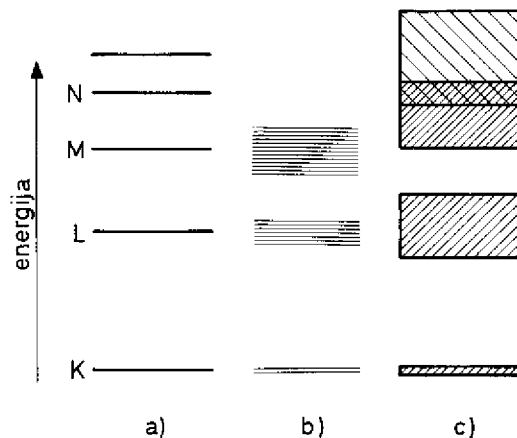
Energijski pasovi elektronov v trdnih snoveh

Elektroni v izoliranih atomih so lahko le v točno določenih energijskih stanjih (gl. str. 189). Ta stanja so pri vodikovem atomu (z enim elektronom) med seboj razločno ločena (slika 7.36 a). Pri nevodikovih atomih ($Z > 1$) pa se (zaradi medsebojnega učinkovanja elektronov) razcepijo na več nekoliko razmaknjenih stanj, tako da jih lahko razvrstimo v posamezne energijske lupine (slika 7.36 b, gl. str. 209).

Atomi se medsebojno povezujejo v molekule in v trdno snov prek svojih zunanjih (valenčnih) elektronov, notranji elektroni pri tem ne sodelujejo. Na sliki 7.37 so skicirani potencialni lonci atomskih jeder, ki so periodično razvrščeni v kristalno mrežo. Označena so energijska stanja, ki jih posamični elektroni lahko zasedajo. Vidimo, da so nižja energijska stanja (zasedena z notranjimi elektroni posamičnih atomov) enaka kot pri izoliranih atomih (slika 7.37 a). Notranji elektroni atomov so torej v snovi lokalizirani in vezani na posamične atome, kot da ti ne bi bili povezani v snov. Višja energijska stanja pa se zaradi medsebojnega učinkovanja periodično razvrščenih atomov razcepijo in zgostijo. Elektroni v teh stanjih ne pripadajo več posamičnim atomom, ampak njihovi skupnosti (celotni snovi). Ker notranji elektroni posamičnih atomov ne sodelujejo pri medsebojnem povezovanju atomov v snov, se njihova energijska stanja s povezovanjem atomov v molekule in snov ne spremenijo. Zaradi tega so npr. rentgenski spektri (ki so dani s prehodi med energijskimi stanji notranjih elektronov) enaki, ne glede na to, ali so atomi posamični ali povezani v molekule in snov. Rentgenski spektri so neodvisni od agregatnega stanja snovi.

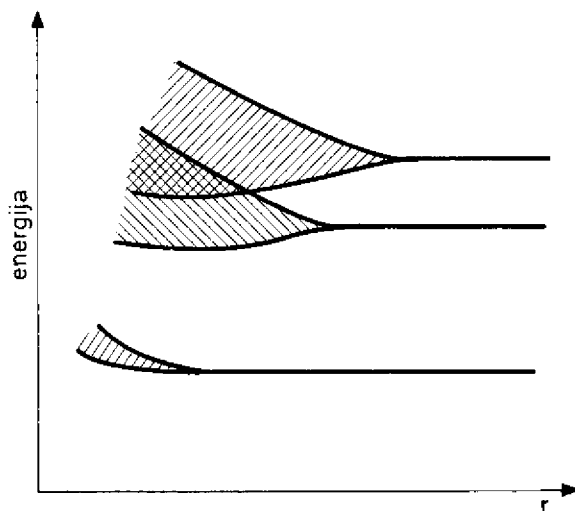
Z medsebojnim učinkovanjem valenčnih elektronov sosednjih atomov (ob njihovem povezovanju v molekule in snov) se ustvarijo nova stanja, ki se

v energiji nekoliko razlikujejo. Vsako od možnih energijskih stanj posamičnih valenčnih elektronov se razcepi na več stanj, in to na tem več stanj, čim več atomov se medsebojno povezuje. Na sliki 7.38 so shematizirana energijska stanja elektronov (valenčnih in notranjih) v atomih za različne oddaljenosti (r) med njimi. Pri velikih r imamo energijska stanja v posamičnih, izoliranih atomih. Z zblíževanjem atomov (manjši r) se posamezna energijska stanja cepijo na več bližnjih stanj, najprej in najmočneje najvišja stanja. Najnižja stanja (notranjih elektronov) pa so neodvisna od medsebojne oddaljenosti (r) atomov. Razcepljena višja energijska stanja se medsebojno prepletajo. Poudariti velja, da so razcepljena energijska stanja značilna za medsebojno povezane atome, to je za snov. Elektroni v teh stanjih pripadajo celotni snovi, ne posamičnim atomom, od katerih izhajajo.



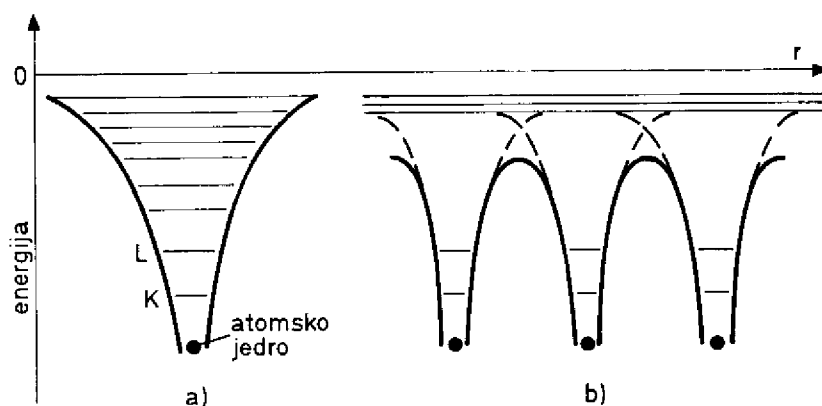
slika 7.36

Energijska stanja zunanjih (valenčnih) elektronov se ob povezavi atomov v trdno snov razcepijo na t. i. **energijske pasove** (slika 7.36 c). Ti vsebujejo zelo veliko možnih energijskih stanj, ki se v energiji le nekoliko razlikujejo (npr. le za borih 10^{-22} eV). Sosednje energijske pasove ločujejo t. i. **prepovedani pasovi**, to so energijska območja brez stacionarnih stanj. Višji energijski pasovi se medsebojno prepletajo, med njimi ni prepovedanih pasov.



slika 7.38

Zunanji energijski pas, ki je deloma zaseden z valenčnimi elektroni (večinoma pa prazen), se imenuje **prevodniški pas**. Elektroni v njem se lahko premeščajo na številna prazna višja energijska stanja, so torej zelo gibljivi (t. i. **prevodniški elektroni**).



slika 7.37

Zunanji energijski pas, ki je povsem (ali skoraj povsem) napolnjen z elektroni, se imenuje **valenčni pas**. Prevodniški pas leži tik nad valenčnim pasom.

Ali ima trdna snov lastnosti kovine, izolatorja ali polvodnika, je odvisno predvsem od razmika med prevodniškim in valenčnim pasom (to je od širine prepovedanega pasu med prevodniškim in valenčnim pasom) ter od njune napolnjenosti z elektroni. Na sliki 7.39 so skicirani energijski pasovi za izolator, polvodnik in kovino; enojno šrafirana stanja so prazna, dvojno šrafirana so napolnjena z elektroni. Če je valenčni pas povsem napolnjen in prevodniški pas povsem prazen, razmik med obema pa velik (npr. 10 eV ali več), je snov **izolator** (slika 7.39 a). Manjša širina prepovedanega pasu med prevodniškim in valenčnim pasom (npr. okrog 1 eV) daje snovi **polvodniške lastnosti** (slika 7.39 b). Za kovine je značilen delno prazen valenčni pas (slika 7.39 c) ali deloma napolnjen prevodniški pas.

Energijski pasovi kovin

Omenili smo (str. 51 in 69), da je za kovino značilen oblak prostih elektronov, ki omogoča veliko električno prevodnost. Ob spojitvi atomov v kovinsko kristalno snov prispeva vsak atom nekaj elektronov (odvisno od njegove valence) v oblak prostih elektronov, ki nato pripadajo celotni kovini. Drugače povedano, ob nastanku kovinske kristalne mreže nastane širok pas z gosto razmeščenimi energijskimi stanji. Ta se le deloma napolni z elektroni, tako da preostane še mnogo višjih stanj, na katera se prosti elektroni lahko premeščajo. Vsak prosti (prevodniški) elektron dobi od zunanjega električnega polja (ki ga npr. priključimo na kovino) po preletu proste poti energijo od 10^{-8} eV do 10^{-4} eV. Ker so energijska stanja prevodniškega pasu med seboj razmaknjena le za 10^{-22} eV, lahko torej zunanje električno polje prestavi proste elektrone kovine na poljubna višja energijska stanja, pa so zato kovine dobri prevodniki elektrike.

Delno napolnjen prevodniški pas imajo predvsem enovalentne alkalne kovine Li, Na, K idr. Dvovaleentne zemljoalkalne kovine (Be, Mg, Ca idr.) ter druge večvalentne kovine imajo sicer prevodniški pas prazen in valenčni pas poln, vendar se ta pasova deloma prekrivata (slika 7.40). Oba pasova skupaj sestavljata delno prazen prevodniški pas, ki omogoča kovinske lastnosti.

Po klasični predstavi oblaka prostih elektronov v kovini bi pričakovali, da je kovina tem bolj prevodna, čim večja je njena valenca, saj je v oblaku več prostih elektronov. Pa ni vedno tako. Trivalentni aluminij ima npr. 3-krat več valenčnih elektronov kot enovalentni baker, pa ima kljub temu manjšo električno prevodnost. Električna prevodnost je namreč bolj kot od števila vseh prostih elektronov kovine odvisna od števila onih elektronov, ki se lahko prestavijo na višja energij-

ska stanja. Teh je pri večvalentnih kovinah s pasovno zgradbo kot na sliki 7.40 tem manj, čim bolj se prevodniški pas potopi v valenčnem pasu.

V kvantni oziroma valovni fiziki si predstavljamo, da so prevodniški elektroni, ki zasedajo spodnja energijska stanja prevodniškega pasu, v potencialnem loncu kovine (slika 7.41). Vzamemo, da je dno tega lonca ravno, to je, zanemarimo periodično spreminjanje potencialne energije v kristalni mreži (slika 7.37). Pri temperaturi $T = 0$ (absolutna ničla temperature) napolnjujejo elektroni vsa najnižja možna energijska stanja prevodniškega pasu (tako da sta v vsakem stanju po dva elektrona z nasprotno usmerjenima spinoma). Najvišje energijsko stanje, ki je pri $T = 0$ še zasedeno s prevodniškimi elektroni, se imenuje **Fermijev nivo**; nad dnom potencialnega lonca je dvignjen za **Fermijevo energijo** (W_F). Vidimo, da ima oblak prostih elektronov kovine tudi pri $T = 0$ nekaj energije, kot klasičen plin pa bi moral imeti energijo nič.

Fermijeva energija kovine je odvisna od gostote prevodniških elektronov v kovini in se z višanjem temperature nekoliko zmanjšuje. Pri običajnih kovinah je gostota prevodniških elektronov okrog $10^{29}/\text{m}^3$, Fermijeva energija pa do 10 eV. Predpostavljamo, da so posamezna energijska stanja prevodniških elektronov v potencialnem loncu kovine enakomerno razmaknjena (na energijski lestvici), razmik med njimi je zelo majhen (cca 10^{-22} eV), tako da so praktično zvezno porazdeljena.

Verjetnost (w) zasedenosti posameznih energijskih stanj s prevodniškimi elektroni pri $T = 0$ je ilustrirana z zvlečeno pravokotno krivuljo na sliki 7.42. Vsa stanja z energijo $< W_F$ so napolnjena, stanja z energijo $> W_F$ pa so prazna. S segrevanjem se nekateri elektroni, ki napolnjujejo stanja z bližine Fermijevega nivoja, vzbudijo in preskočijo na višja prazna stanja. Za to potrebno energijo prejmejo ob trkih s kovinskimi kationi. Preskoči tem več elektronov, čim višja je temperatura kovine (črtkana krivulja na sliki 7.42 je za temperaturo T_1 , pikčasta krivulja pa za višjo temperaturo T_2). Toda ker je povprečni prirastek energije elektronov ob trkih s kovinskimi kationi (okrog kT) relativno majhen v primerjavi s Fermijevo energijo W_F (pri temperaturah do 100 °C npr. kvečjemu do 0,03 eV), lahko domnevamo, da je energija prevodniških elektronov praktično neodvisna od temperature kovine (po klasični predstavi pa bi morala naraščati premo sorazmerno s temperaturo). Prevodniški elektroni torej (čeprav zelo gibljivi) ne prispevajo k specifični toploti kovine (ta je dana s termičnim nihanjem kovinskih kationov). Pač pa električno in toplotno prevodnost kovine povzročijo pretežno prevodniški elektroni.

V klasični fiziki si električno prevodnost kovine razlagamo s drenjanjem prostih elektronov mimo kovinskih kationov. Ker se ti pri višji temperaturi intenzivneje gibljejo okrog lastnih ravnovesnih

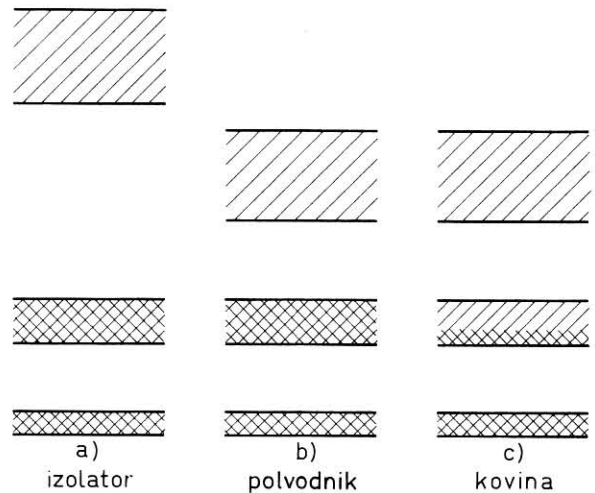
leg, pomenijo za prodirajoče elektrone večji upor, pa zato električna upornost kovine narašča s temperaturo (gl. str. 52). V kvantni fiziki pa gibanje prostih elektronov skozi kovino obravnavamo kot širjenje elektronskega snovnega vala. Ta se na kovinskih kationih deloma razpršuje (siplje), podobno kot se npr. razpršuje svetlobni val med prehodom skozi prozorno snov (gl. III. del, str. 91). Če so sipajoči kovinski kationi razporejeni periodično (enaka razdalja med njimi), se sipani valovi z interferenco rekonstituirajo in rezultat je tak, kot da ni nobenega sipanja. Elektronski val se povsem nemoteno širi skozi kovinski kristal s povsem periodično strukturo. Termično gibanje kationov kovine moti periodičnost njene zgradbe (tem bolj, čim višja je temperatura) in zato povzroča razprševanje elektronskih valov ter slabitev direktnih, prepuščenih valov. Zatorej se električna upornost kovine s temperaturo povečuje. Upornost povečujejo tudi razne nepravilnosti kristalne zgradbe, npr. različni dodatki ali primesi. Zaradi tega je električna upornost litin vedno večja od upornosti čistih kovin.

Nastanek **supraprevodnosti** nekaterih kovin pri ekstremno nizkih temperaturah (nekaj K, gl. str. 43) je posledica dejstva, da pri ekstremno nizkih temperaturah prosti elektroni ne sodelujejo z atomi kot posamezniki, ampak kot pari z nasprotno usmerjenima spinoma. V takšnem paru se elektrona zaradi medsebojne izmenjalne interakcije (ki je izrazito kvantne narave) mnogo bolj privlačujeta, kot se električno odbijata, zato se par navzven kaže kot stabilna enota, katere notranja energija se zaradi učinkovanja okolice ne more zlahka spremeniti. Pri nizkih temperaturah tudi termično gibanje kovinskih kationov ne moti elektronskih parov, pa je zato električna upornost supraprevodnikov zanemarljivo majhna. Pač pa lahko takšne elektronske pare razbije močno magnetno polje (snov v magnetnem polju izgubi supraprevodne lastnosti, če jakost polja prekorači dano vrednost). Nad kritično temperaturo (ki je različna za različne supraprevodnike) se elektronski pari razbijejo tudi s trki kovinskih kationov in snov postane normalno električno prevodna.

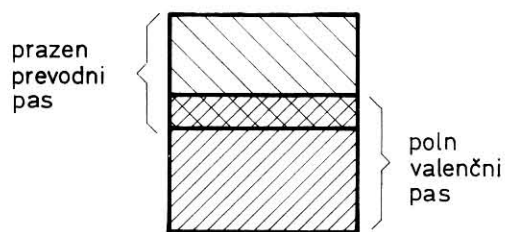
Energijski pasovi polvodnikov

Omenili smo (str. 74), da so polvodniki pri nizkih temperaturah izolatorji, pri visokih temperaturah pa dobri prevodniki elektrike. Njihova električna prevodnost narašča s temperaturo, močno pa je odvisna tudi od raznih primesi ali nečistoč.

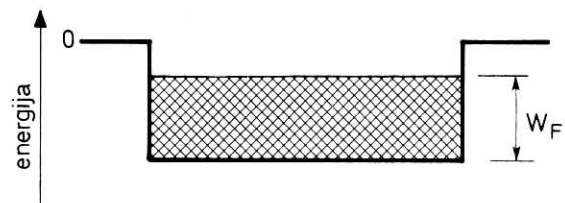
Tipični predstavniki polvodnikov so silicij ($Z = 14$), germanij ($Z = 32$), telur ($Z = 52$) in drugi. Njihovi atomi imajo notranje lupine izpolnjene, v zunanji lupini pa so 4 valenčni elektroni. Prek teh se sosednji atomi polvodnikov medsebojno paroma povezujejo s kovalentnimi vezmi (slika 7.43). Povezani atomi (v čistem kristalu) imajo tako zunanje lupine izpolnjene, pa je zato čist polvodnik pri nizkih temperaturah izolator. Toda



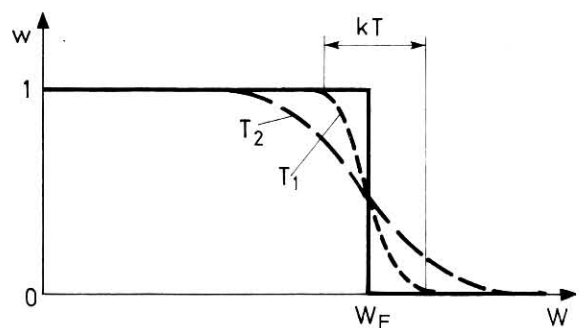
slika 7.39



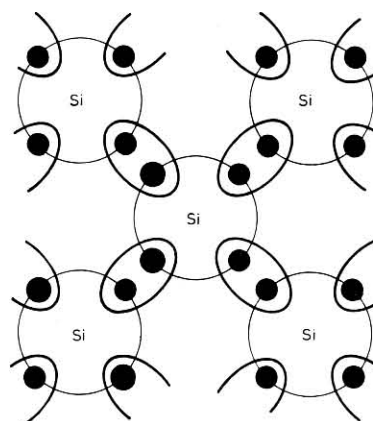
slika 7.40



slika 7.41



slika 7.42



slika 7.43

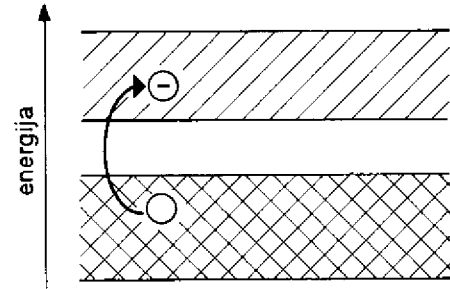
kovalentne vezi so razmeroma šibke, že termično gibanje atomov pri višjih temperaturah zadošča, da se nekatere vezi razbijejo in elektroni sprostijo.

Valenčni pas čistega polvodnika je pri nizkih temperaturah poln, prevodniški pa prazen (slika 7.39). Od izolatorja se prevodnik razlikuje v tem, da je širina prepovedanega pasu razmeroma majhna, okrog 1 eV ali manj (1,1 eV za Si, 0,7 eV za Ge in 0,4 eV za Te). Termično gibanje kationov pri povišani temperaturi zadostuje, da se nekateri elektroni iz polnega valenčnega pasu vzbudijo in preskočijo v prazen prevodniški pas, torej se sprostijo in postanejo prevodniški (slika 7.44). Takšnih preskokov je več, če je temperatura višja, pa se zato električna prevodnost polvodnika z višanjem temperature povečuje.

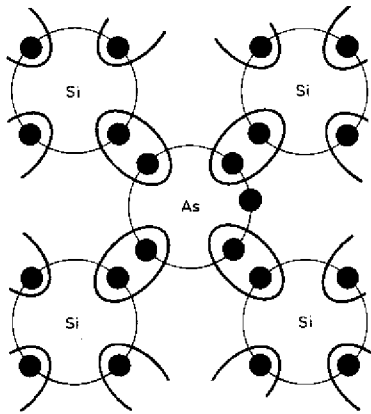
Značilno za polvodnike je, da se električna prevodnost močno poveča, če kristalu dodamo kemične primesi ali nečistoče. Če čistemu kristalu dodamo večvalentno primes (t. i. **donor**), dobimo polvodnik tipa n (gl. str. 74). Če dodamo manjvalentno primes (t. i. **akceptor**), pa nastane polvodnik tipa p.

Polvodnik tipa n npr. dobimo, če čistemu siliciju dodamo arzen (As, $Z = 33$). Atom arzena ima v zunanji lupini 5 valenčnih elektronov. Kjerkoli v silicijevem kristalu atomi As nadomestijo atome Si (slika 7.45), se pojavijo odvečni elektroni, ki so razmeroma šibko vezani na atome in se zato zlahka sprostijo. Z interakcijo med odvečnimi elektroni in sosednjimi elektroni se v prepovedanem pasu – tik pod praznim prevodniškim pasom – ustvarijo dodatna energijska stanja (t. i. **donorska stanja**), ki jih ti odvečni elektroni zasedejo (slika 7.46). Elektroni s teh stanj zlahka preskočijo v prazen prevodniški pas in postanejo prevodniški, posebno pri višjih temperaturah.

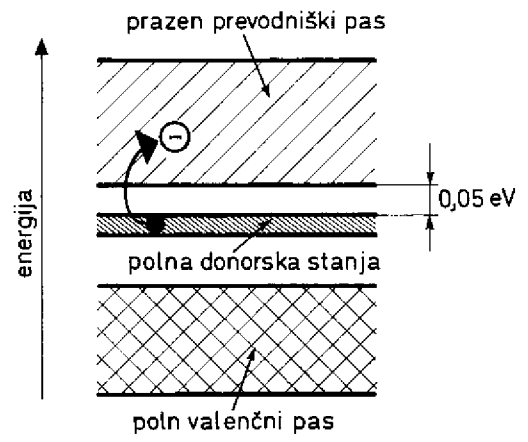
Prevodnik tipa p npr. nastane, če siliciju dodamo trivalentni bor ($Z = 5$). Ker atomu bora manjka en elektron za popolno kovalentno vez s sosednjimi štirimi atomi Si, si manjkajoči elektron sposodi od sosednjega silicijevega atoma, kjer zato nastane pozitivna **vrzel**. Vanjo »pade« elektron od sosednjega silicijevega atoma itd. (Slika 7.47) Tako se pozitivna vrzel seli skozi kristal. S tovrstno interakcijo med elektroni čistega kristala in elektroni akceptorskih atomov se v prepovedanem pasu – tik nad polnim valenčnim pasom – ustvarijo dodatna energijska stanja (t. i. **akceptorska stanja**), na katera lahko preskakujejo elektroni z zgornjih stanj valenčnega pasu (slika 7.48). Pri siliciju z borom kot akceptorjem so ta stanja okrog 0,08 eV nad polnim valenčnim pasom.



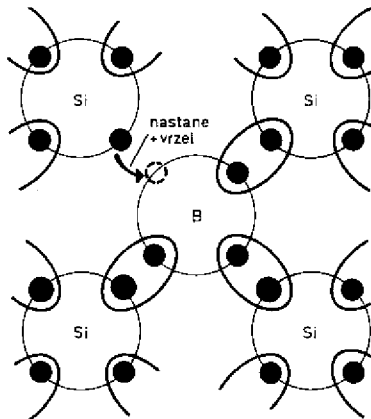
slika 7.44



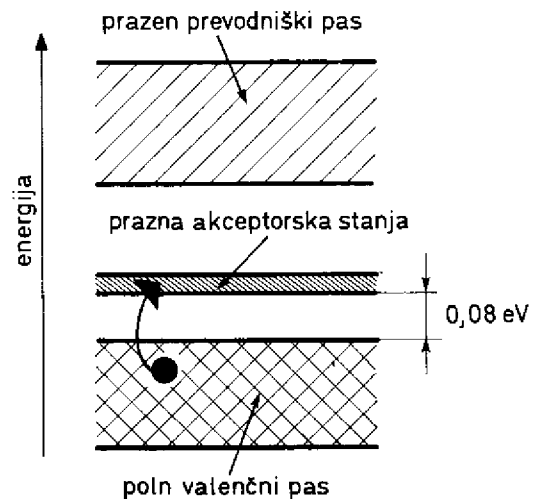
slika 7.45



slika 7.46



slika 7.47



slika 7.48