

Спин на електрона – опит на Щерн и Герлах. Квантови числа, принцип на Паули. Многоелектронен атом. Периодична система на елементите

Квантови числа

Според теорията на Бор състоянията на електрона се характеризират с едно цяло число n , от което зависи енергията му. Както казахме по-горе, за описание на състоянията на електроните в многоелектронните атоми това число не е достатъчно. Затова се налага въвеждане на още три квантови числа, свързани с момента на импулса на електрона. Така квантовите числа стават четири:

1. главно квантово число n , от което зависи енергията на електрона в атома: то може да бъде само цяло число със стойност от 1 до ∞ ; в състояния с по-малка енергия (по-малко n) електронът е по-силно свързан с ядрото и се намира по-близко до него;
2. орбитално квантово число l , определящо големината на момента на импулса на електрона: то също приема само цели стойности от 0 до $n - 1$, където n е главното квантово число;
3. магнитно квантово число m_l , което определя проекцията на вектора на момента на импулса на електрона върху зададена ос – цяло число, което може да има стойности от $-l$ до $+l$;
4. магнитно спиново квантово число m_s , което е свързано със собствения механичен момент (момент на импулса) на електрона, наречен спин, и определя проекцията му върху зададена ос. Стойността му може да бъде $\pm \frac{1}{2}$.

Обикновено при квантово-механични разглеждания магнитното квантово число се бележи с m , а спиновото – с s .

По исторически причини е възприето стойностите на главното квантово число n да се записват с цифри (1, 2, 3 ...) като самите слоеве се наричат съответно **K**, **L**, **M** Слой с $n = 1$ се означава като **K**-слой, с $n = 2$ – **L**-слой, с $n = 3$ – **M**-слой и т.н.

Числените стойности на квантовото число l се означават обикновено с букви по следната схема:

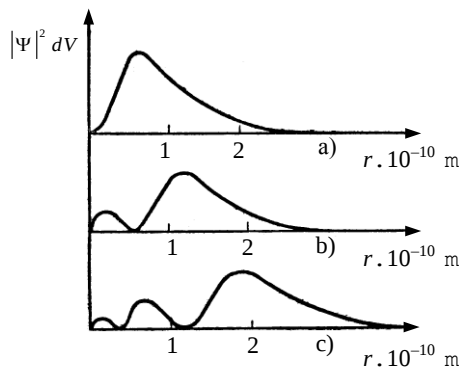
l	0	1	2	3	4	5
	s	p	d	f	g	h

Електронните състояния е прието да се записват, като главното квантово число n се изписва с цифра, а l – със съответната буква. Например състояние на електроните в слоя **K** ($n = 1$, $l = 0$) се означава като 1s; в слоя **L** ($n = 2$) при $l = 0$ като 2s, а при $l = 1$ като 2p и т.н.

Последните три квантови числа са въведени формално в теорията на Бор за обяснение на строежа на по-сложните атоми. След формулирането на квантовата механика от В. Хайзенберг и Е. Шрьодингер, те получават естественото си обяснение чрез вълновата функция, получена при решаването на уравнението на Шрьодингер за съответното състояние на електроните в атома.

От уравнението на Шрьодингер следва, че всяко квантово състояние на електрона в атома на водорода се характеризира с набор от цели числа (n , l и m_l), на които съответства определена енергия на електрона, определен момент на неговия импулс и определена проекция на този момент върху дадено направление. Тези три числа са следствия от решенията на уравнението на Шрьодингер и условията за еднозначност, непрекъснатост и ограниченост на вълновата функция. В теорията на Бор са въведени същите квантови числа, но не със същия физичен смисъл. Движението на електрона в теорията на Бор се разглежда като движение на класическа частица по определена елиптична орбита с дадени оси и ориентация в пространството. Главното квантово число n определя енергията на електрона, орбиталното квантово число l – момента на импулса му, а магнитното квантово число m_l – ориентацията на орбитата в пространството. Квантовата теория отхвърля въобще съществуването на определени електронни орбити в атома, а заедно с това отпада и въпросът за тяхната ориентация. Решавайки уравнението на Шрьодингер, можем да получим информация само за вероятността да намерим електрона в една или друга точка от атома. Функцията $|\psi|^2 dV$ определя вероятността частицата да се намира в малкия обем dV , а произведението $e|\psi|^2 dV$ представлява разпределението на заряда в този елементарен обем. Определяйки стойността на $|\psi|^2$ във всяка точка от атома, можем да представим статистическото разпределение на заряда в атома за дадено квантово състояние. В едни точки вероятността е максимална, а в други – минимална. В такъв случай се оказва, че зарядът на електрона е размит с различна плътност по обема на целия атом, образувайки електронен облак.

Например за основното (1s) състояние на електрона в атома на водорода от уравнението на Шрьодингер се получава, че вероятностното разпределение има сферична симетрия. При това величината $e|\Psi|^2 dV$ има различни стойности в пространството около ядрото: на разстояния от ядрото, по-големи от $2 \cdot 10^{-10}$ m, вероятността за пребиваване на електрона е много малка и практически равна на нула (фиг. 1a). Във вътрешността на сферата с радиус $r = 2 \cdot 10^{-10}$ m вероятността расте с отдалечаване от ядрото и достига максимум при $r = 0,53 \cdot 10^{-10}$ m, след което започва да намалява и при $r = 2 \cdot 10^{-10}$ m става



фиг. 1

равна на нула. Следователно най-вероятно е присъствието на електрона на разстояние $r = 0,53 \cdot 10^{-10}$ m, което е равно на радиуса на първата борова орбита. При по-високи енергетични състояния: 2s, 3s и т.н., функцията на разпределението на заряда $e|\Psi|^2 dV$ също има сферична симетрия, но за състояние 2s тя има два максимума (фиг. 1b), а за състоянието 3s – три (фиг. 1c). От фиг. 1 се вижда, че при преход от състояние 1s към по-високи възбудени състояния, 2s и 3s, електронният облак около ядрото заема все по-голяма област, т.е. разпростира се по-далеч от ядрото (облакът като че ли се размива).

Решението на уравнението на Шрьодингер за други състояния (например състояния p или d) показва, че разпределението на плътността на електронния облак не е сферично симетрично.

От всичко, казано дотук, става ясно, че в квантовата механика не може да се говори за електрона като за заредена частица, движеща се по определена орбита. По-скоро той може да се разглежда като размит облак в пространството около ядрото, чиято плътност е различна в различните точки от обема на атома. Тази плътност е пропорционална на вероятността електронът да се намира в дадена точка.

Спин на електрона, принцип на Паули, многоелектронен атом

Съществуването на собствен механичен момент (спин) и собствен магнитен момент на електрона е установено през 1921 г. в експеримент, проведен от двама немски физици – О. Щерн и В. Герлах. Опитите да бъде обяснена тази характеристика чрез класически представи се оказало невъзможно, но от това класическо тълкуване е останало името ѝ „спин“, тъй като първоначално се е предполагало, че собственият момент на импулса е следствие от въртенето на електрона около собствена ос. По-късно е установено, че това е вътрешна характеристика на всички елементарни частици, каквато е напр. електричният им заряд, и няма нищо общо с въртенето.

За да изясним строежа на многоелектронните атоми трябва да формулираме два принципа – принципът за неразличимост на елементарните частици и принципът на Паули. Според принципа за неразличимост, всички частици от един вид са еднакви и не могат да бъдат отличени една от друга. За сравнение ще разгледаме две еднакви топчета – ние винаги можем да маркираме едното от тях (напр. с боя) и можем да кажем, че топчето А се намира отляво на топчето В. Ако разменим местата им, ще получим друго състояние на системата – топчето В се намира отляво на топчето А. При елементарните частици това не е възможно – когато разменим местата на двете частици, получаваме същото състояние, поради принципа за неразличимост. Следователно вероятностите за осъществяване на двете състояния трябва да са еднакви, т.е. квадратът на модула на вълновите им функции трябва да е един и същ. Това е възможно, ако двете вълнови функции се отличават само по знак: $\Psi(1,2) = \pm \Psi(2,1)$, т.е. вълновата функция на система от еднакви частици може да бъде симетрична ($\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$) или антисиметрична ($\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$). Оказва се, че има съществена разлика в поведението на системи от еднакви частици със симетрична и антисиметрична вълнова функция. Ако вълновата функция е симетрична, всички частици от системата може да се намират в едно и също квантово състояние. Такива частици се наричат бозони и техният спин е целочислено кратен на $\hbar$: $0, \hbar, 2\hbar \dots$. Частиците, които се описват с антисиметрична вълнова функция, се наричат фермиони и имат т.нар. полуцел спин:

$\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar \dots$. Оказва се, че за фермионите е валиден принципът на изключването, наричан още принцип на Паули, тъй като той го е формулирал за пръв път: в система от еднакви фермиони не може да има две частици, които се намират в едно и също квантово състояние. Тъй като електроните са фермиони със спин $\frac{1}{2}\hbar$ (затова и спиновото квантово число може да приема стойности $\pm \frac{1}{2}$), всички електрони в електронната обвивка на даден атом трябва да бъдат в различни квантовомеханични

състояния. Вълновата функция на атомните електрони, която определя състоянието на даден електрон, зависи от четирите квантови числа, които въведохме по-горе и затова принципът на Паули, приложен за атомните електрони, може да се формулира и така: в един атом не може да има два електрона с четири еднакви квантови числа. Затова електроните се разпределят в т.нар. електронни слоеве, в които имат почти еднаква енергия, определена от главното квантово число n . Във всеки слой може да се намират $2n^2$ електрона, тъй като толкова са различните състояния със зададено n : $0 \leq l \leq n-1$; $-l \leq m_l \leq l$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Периодична система на елементите

Подреждането на електроните в слоеве означава, че химичните свойства на химичните елементи (които зависят главно от броя на електроните в последния слой) ще се повтарят периодично при запълването на слоевете. Това е дало възможност те да бъдат организирани в т.нар. периодична система на химичните елементи. Редът, по който се запълват квантовите състояния в съответните слоеве и подслоеви, се определя от правилото най-напред да се заемат най-ниските енергетични състояния.

В първия слой, с главното квантово число $n = 1$, могат да се разположат най-много два електрона ($2 \cdot 1^2$), тъй като в този случай $l = 0$ ($l = n - 1$); $m_l = 0$; $m_s = \pm \frac{1}{2}$, т.е. в първия слой ще има два химични елемента. В съответствие възприетия начин на записване състоянието на електрона в атома на водорода (H) е $1s$. В атома на хелия (He) двата електрона също се намират в състояние $1s$, но спиновете им са антипаралелни. Така първият слой (K-слоят) е запълнен.

В електронната обвивка на следващия елемент литий (Li) има три електрона. Съгласно принципа на Паули третият електрон не може да бъде в слоя с $n = 1$, тъй като всички състояния там са заети. Неговата енергия трябва да бъде по-голяма и той попада в следващия L-слой с $n = 2$. Състоянието му се означава с $2s$. В берилия (Be) четвъртият електрон се отличава от третия само по стойността на спина. Той също попада в състояние $2s$. В атома на бора (B) има пет електрона. Петият електрон не може да бъде в състояние $2s$, тъй като там вече има два електрона. Затова той заема състояние $2p$ (в това състояние могат да бъдат общо шест електрона, тъй като при $l = 1$ m_l може да приема три стойности (1, 0, -1), а за всяка от тях спинът може да има две стойности (+1/2 и -1/2). Така в атома на бора два електрона се намират в състояние $1s$, два електрона – в състояние $2s$ и един електрон – в състояние $2p$. По-нататък за елементите C, N, O, F електроните запълват постепенно всички състояния $2p$ като целият L-слой с $n = 2$, в който може да има $2 \cdot 2^2 = 8$ елемента, е запълнен при неона (Ne), който има десет електрона в електронната си обвивка – два в състояние $1s$, два в състояние $2s$ и шест в състояние $2p$.

При натрий (Na) единадесетият електрон трябва да се намира в слоя с $n = 3$ (M-слой). При $n = 3$ орбиталното число l може да заема три различни стойности (0, 1 и 2). При $l = 0$ в състоянието $3s$ може да има два електрона с противоположни спинове. При $l = 1$ в състояние $3p$ могат да бъдат 6 електрона. При $l = 2$ в състояние $3d$ квантовото число m_l може да приема 5 стойности (2, 1, 0, -1, -2), а за всяка от тях спинът може да има две стойности (+1/2 и -1/2). Следователно в състоянието $3d$ могат да бъдат общо 10 електрона.

Така постепенно се запълват електронните слоеве, като трябва да се има предвид, че е възможно да започне запълване на по-горен слой преди цялостното запълване на предходния. Това се обуславя от изискването за запълване на слоевете по нарастване на енергията на електроните и тъй като енергията на електрона зависи до известна степен и от момента на импулса, води до т.нар. правило на Клечковски, което гласи, че запълването на слоевете се извършва по реда на нарастване на сумата $n + l$. Затова електроните запълват състояние $4s$ ($4 + 0 = 4$) преди състояние $3d$ ($3 + 2 = 5$). Ако сумата $n + l$ е една и съща за две състояния, първо се запълва състоянието с по-малко n (правило на Хунд) – напр. състояние $3d$ ($3 + 2 = 5$) се запълва преди състояние $4p$ ($4 + 1 = 5$), тъй като зависимостта на енергията от главното квантово число n е много по-силна.

Както казахме по-горе свойствата на елементите от периодичната система зависят от разпределението на електроните по слоеве и главно от броя електрони в най-горния слой. Така например при атомите на инертните газове (He, Ne, Ar, Kr, Xe) слоевете са изцяло запълнени и свойствата на тези елементи са аналогични. В атомите на елементите от първа група на периодичната система, т.нар. алкални метали Li, Na, K, Rb, Cs, има по един електрон над запълнените слоеве; тези атоми също притежават сходни свойства.