

Квантови числа. Многоелектронен атом, спин на електрона, принцип на Паули. Периодична система на елементите

Квантови числа

С помощта на теорията на Бор се обясняват добре наблюдаваните спектри на излъчване и поглъщане на атомите на водорода. Пресметнатите стойности на енергетичните нива съвпадат с опитно получените резултати. Но още при атома на хелия, който има два електрона, теорията не дава задоволителни резултати. За по-сложните атоми (с по-голям брой електрони) задачата става значително по-трудна и отклоненията от експериментите са значително по-големи. Причините за тези отклонения се коренят в смесването на класическите представи с квантови при построяването на самата теория. Затова тя претърпява редица изменения, напр. въвеждането на елиптични орбити на електроните, както и допълнения – въвеждането на още три числа, от които зависи енергетичното състояние на електроните в атома, като се запазва най-същественният ѝ елемент – наличието на дискретни енергетични нива на електроните в атома.

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, но също така влияещи до известна степен и на енергията на атома. Така квантовите числа стават четири:

1. главно квантово число n , от което основно 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. 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 .

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.

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, особено след доказването на вълновите свойства на частиците, 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 (напр. да бъдат маркирани по някакъв начин). 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 (което е състоянието с най-ниска енергия). 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 (малките разлики в енергиите на електроните от един слой се дължат на различните стойности на другите квантови числа). 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. Така е бил обоснован периодичният закон на Менделеев, формулиран в средата на 19 в., и възможността 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. 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 Стойностите на орбиталното квантово число l е прието да се записват с букви, като съответствието е: $0 \rightarrow s$; $1 \rightarrow p$; $2 \rightarrow d$; $3 \rightarrow f$; $4 \rightarrow g$; $5 \rightarrow h$. Всяко състояние на даден електрон се записва във вида nl – напр. състоянието на електрон с $n = 3$ и $l = 1$ се записва $3p$ и този електрон се намира в M-слоя. В съответствие с този 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-слож) 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 натрия (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.