

Атомная физика

ЛЕКЦИЯ 6.

Принцип Паули. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.

1. Принцип Паули.

Энергия электрона зависит только от главного квантового числа n . Следовательно, каждому собственному значению энергии E_n соответствует несколько собственных функций Ψ_{nlm} , отличающихся значениями квантовых чисел l и m .

Состояния с одинаковой энергией называются *вырожденными*, а их число — *кратностью вырождения*.

Кратность вырождения уровней водорода легко вычислить исходя из возможных значений квантовых чисел l и m .

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

Каждому из n значений l соответствует $2l+1$ квантовых чисел m :

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

Следовательно, число различных состояний, соответствующих данному n , равно:

$$\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow} + \sigma_{\uparrow} = \sigma_{\uparrow}$$

Так как электрон обладает собственным механическим моментом импульса (спином) спин L_s , то с ним оказывается связанным некоторый собственный магнитный момент μ_{ms} . В соответствии с выводами квантовой механики спин квантуется по закону:

$$\mu_{ms} = \hbar \mu_B (s + 1/2)$$

Вектор L_s может принимать $2s+1$ ориентаций.

Так как в опытах Штерна и Герлаха наблюдались только две ориентации, то $2s+1=2$, а $s = \frac{1}{2}$.

Проекция спина на направление магнитного поля также является квантованной величиной и определяется выражением:

$$L_{sz} = \hbar m_s,$$

где m_s – магнитное спиновое квантовое число, принимающее только два значения: $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

В результате, так как данному n соответствует n^2 различных состояний, отличающихся значениями l и m_l , а квантовое число m_s может принимать лишь два значения $m_s = \pm \frac{1}{2}$, то максимальное число электронов, находящихся в состояниях, определяемых данным главным квантовым числом n , равно $2n^2$:

$$Z(n) = \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^{l} \sum_{m_s=\pm \frac{1}{2}} 1 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (l+1)$$

В результате изучения атомных спектров и химических взаимодействий было установлено, что *при монотонном увеличении порядкового номера свойства элементов изменяются периодически.*

Швейцарский физик В. Паули в 1925 г. сформулировал принцип, который позволил объяснить наблюдаемую на опыте периодичность свойств; в 1945 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

Элементарная формулировка принципа Паули:
В системе одинаковых частиц, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака, любые две из них не могут находиться одновременно в одном и том же состоянии.

Распределение электронов в атоме подчиняется принципу Паули, который для атомов может быть сформулирован таким образом: *в одном и том же атоме не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s* , то есть

$$Z(n, l, m_l, m_s) = 0 \text{ или } 1,$$

где $Z(n, l, m_l, m_s)$ – число электронов, находящихся в квантовом состоянии, описываемом набором четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s .

Это значит, что каждый электрон в атоме имеет отличное от других электронов состояние.

Как было установлено, этому принципу подчиняются все частицы, имеющие **полуцелый спин** (такие частицы принято называть **фермионами**).

2. Распределение электронов по оболочкам и подоболочкам.

Совокупность электронов, которые имеют одинаковое значение главного квантового числа n , образуют **оболочку**. Их принято обозначать большими латинскими буквами:

$K (n = 1), L (n = 2), M (n = 3), N (n = 4)$ и т. д.

Совокупность электронов, которые имеют одинаковое значение квантовых чисел n и ℓ , образуют **подоболочки**; их принято обозначать соответствующими значениями главного квантового числа и малыми латинскими буквами

$s (\ell = 0), p (\ell = 1), d (\ell = 2), f (\ell = 3)$ и т. д.

Например, в подоболочке $3p$ $n = 3, \ell = 1$.

Согласно принципу Паули можно построить схему распределения электронов по **оболочкам** и **подоболочкам**, как указано в таблице 3.

Максимальное число электронов в оболочке $2n^2$, в **подоболочке** $2(2\ell+1)$. В полностью заполненной **подоболочке** результирующий, орбитальный и спиновый моменты равны нулю

$$(L = 0, S = 0, J = 0).$$

В основном (невозбужденном) состоянии электроны занимают такие состояния, которые соответствуют минимуму энергии.

Таблица 3

Обо- лочки	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Подобо- лочки	Максимальное число электронов в подоболочке $2 \times 2\ell + 1$	Максимальное число электронов в оболочке $2n^2$
K	1	0	0	$\pm 1/2$	1s	2	2
L	2	1	0	$\pm 1/2$	2p	6	8
			-1	$\pm 1/2$			
			0	$\pm 1/2$			
			+1	$\pm 1/2$			
M	3	0	0	$\pm 1/2$	3s	2	18
			-1	$\pm 1/2$	3p	6	
		0	$\pm 1/2$				
		+1	$\pm 1/2$				
		2	-2	$\pm 1/2$	3d	10	
			-1	$\pm 1/2$			
			0	$\pm 1/2$			
			+1	$\pm 1/2$			
+2	$\pm 1/2$						

В таблице 4 представлено **распределение электронов по оболочкам и подоболочкам** в атомах периодической системы элементов Менделеева; **число электронов в подоболочке** обозначается верхним индексом.

Таблица 4

1	H	$1s^1$		10.	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
2.	He	$1s^2$		11.	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
3.	Li	$1s^2 2s^1$		12.	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
4	Be	$1s^2 2s^2$		13.	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
5.	B	$1s^2 2s^2 2p^1$		14.	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
6.	C	$1s^2 2s^2 2p^2$		15.	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
7.	N	$1s^2 2s^2 2p^3$		16.	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
8.	O	$1s^2 2s^2 2p^4$		17.	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
9.	F	$1s^2 2s^2 2p^5$		18.	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Такой «правильный» порядок заполнения электронных **подоболочек** до 18 элемента соответствует наименьшей энергии атома. Для состояний с главным квантовым числом $n=3$ (и $n>3$) экранирующий эффект внутренних **подоболочек** вызывает изменения в энергии. Например, энергия электронов в **подоболочке 4s** будет меньше по сравнению с энергией в **подоболочке 3d**, также раньше заполняется **подоболочка 5s**, а потом **подоболочка 4d**. Порядок заполнения можно представить в виде следующей схемы:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p,
5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d

Переходные элементы в периодической системе соответствуют атомам с «**неправильным**» **заполнением подоболочек**.

3. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Анализ распределения электронов по оболочкам приводит к следующим выводам. Например, все **щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)**, имеющие один электрон на **внешней подоболочке**, одновалентны. Их оптические спектры имеют одинаковую структуру (но частоты линий спектра различны!).

В переходных элементах группы железа (**Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu**) $Z=22\div 29$ сначала заполняется **подоболочка 3d** за счет перескока электронов с **подоболочек 4s и 4p**.

В элементах редкоземельной группы (лантаноиды $Z=58\div 71$) подоболочки $4f$ и $5d$, но на внешних подоболочках имеется одинаковое число электронов; они имеют почти одинаковые химические свойства.

Инертные газы **He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn** имеют полностью заполненные **внешние подоболочки** (**2** электрона у гелия, по **8** электронов у остальных); эти элементы имеют самые высокие ионизационные потенциалы, в то время как соседи слева (галогены), так и соседи справа (щелочные металлы) имеют самые низкие потенциалы ионизации.

Принцип Паули и эффект экранирования заряда ядра электронами внутренних подболочек позволяют объяснить строение электронных оболочек, а также теоретически обосновать периодическую систему элементов Менделеева.

Оптические спектры возникают вследствие возбуждения атомов за счет **перехода электронов с внешних подболочек на более высокие энергетические уровни**. Для осуществления такого перехода необходима определенная энергия; обратный переход может осуществляться самопроизвольно (спонтанно). При спонтанных переходах излучается оптический спектр, поэтому **электроны внешних подболочек** называются **оптическими или валентными**.

В оптических атомных спектрах могут возбуждаться не все линии серии; например, в атоме водорода может быть лишь одна красная линия H_{α} серии **Бальмера** (или две - красная H_{α} и голубая H_{β}). Это обусловлено степенью возбуждения атома.

Элемент <i>Z</i>	<i>K</i>	<i>L</i>		<i>M</i>			<i>N</i>		Основной терм
	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	2 <i>p</i>	3 <i>s</i>	3 <i>p</i>	3 <i>d</i>	4 <i>s</i>	4 <i>p</i>	
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	1S_0
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	1S_0
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	$^2P_{1/2}$
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	3P_0
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	$^4S_{3/2}$
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	3P_2
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	$^2P_{3/2}$
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	1S_0
11 Na	2	2	6	1	—	—	—	—	$^2S_{1/2}$
12 Mg	2	2	6	2	—	—	—	—	1S_0
13 Al	2	2	6	2	1	—	—	—	$^2P_{1/2}$
14 Si	2	2	6	2	2	—	—	—	3P_0
15 P	2	2	6	2	3	—	—	—	$^4S_{3/2}$
16 S	2	2	6	2	4	—	—	—	3P_2
17 Cl	2	2	6	2	5	—	—	—	$^2P_{3/2}$
18 Ar	2	2	6	2	6	—	—	—	1S_0
19 K	2	2	6	2	6	—	1	—	$^2S_{1/2}$
20 Ca	2	2	6	2	6	—	2	—	1S_0
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2	—	$^2D_{3/2}$
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2	—	3F_2