КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА

Квантовые числа

В квантовой механике доказывается, что уравнению Шредингера для атома удовлетворяют собственные функции ψ_{nlm}, определяемые тремя квантовыми числами:

- главным n,
- орбитальным l ,
- магнитным m.

Главное квантовое число n, определяет энергетические уровни электрона в атоме и может принимать любые целочисленные значения начиная с единицы (n = 1, 2, 3,…).

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{Z^2 m e^4}{8\pi^2\varepsilon_0^2}}$$

Квантовые числа

Решение стационарного уравнения Шрёдингера для электрона в центрально-симметричном кулоновском поле ядра показывает:

1. Полная энергия электрона квантована:

$$\boxed{E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{Z^2 m e^4}{8\pi^2\varepsilon_0^2}}$$

n=1, 2, 3,… - главное квантовой число.

2. Момент импульса электрона в атоме квантуется:

$$L_l = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$$l = \underbrace{0, 1 \ldots (n-1)}_{n - \text{значений}}$$

l – орбитальное квантовое число, определяет момент импульса электрона в атоме.

Квантовые числа

3. Вектор L_l момента импульса электрона имеет такие направления, при которых L_{lz} – проекция L_l на направление внешнего магнитного поля квантуется:

$$L_{lz} = \hbar m_l$$

m_l – магнитное квантовое число определяет проекцию момента импульса электрона на заданное направление (направление внешнего магнитного поля) – пространственное квантование,

$$m_l = \underbrace{0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm l}_{2l+1-\text{значений}}.$$

В квантовой механике положение электрона в атоме определяется ψ-функцией, квадрат модуля которой определяет плотность вероятности обнаружить электрон в различных точках объема атома.

Квантовые числа:

n, l – характеризуют размер и форму облака (орбиты),

m_l – характеризует ориентацию электронного облака (орбиты) в пространстве.

Квантовые числа

Каждому значению E_n соответствует несколько волновых функций ψ_{nlm}, отличающихся значениями l и m. Т.е. атом, например, водорода может иметь одно и то же значение E_n, находясь в нескольких различных состояниях.

Вырожденные состояния – состояния с одинаковой энергией.

Кратность вырождения уровня – число различных состояний с каким-либо значением энергии.

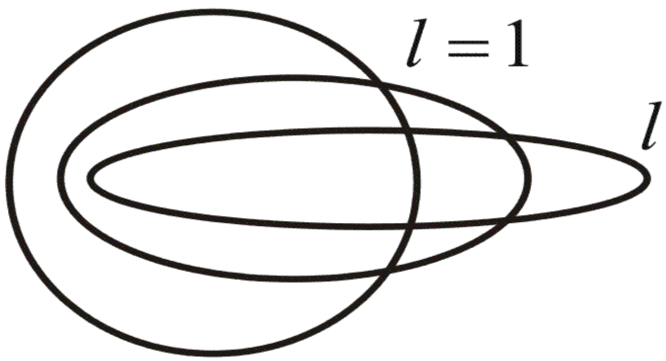
Каждому из n значений квантового числа l соответствует $2l + 1$ значений m. Следовательно, число различных состояний:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 .$$

Квантовые числа

Орбитальное квантовое число l = 0, 1, 2,...n – 1 характеризует эллиптичность орбиты электрона и определяет момент импульса электрона L.

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$



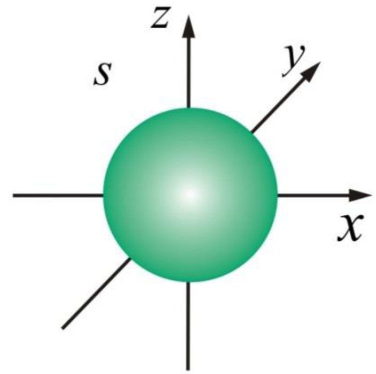
l	**0**	**1**	**2**	**3**
	s	***p***	***d***	***f***

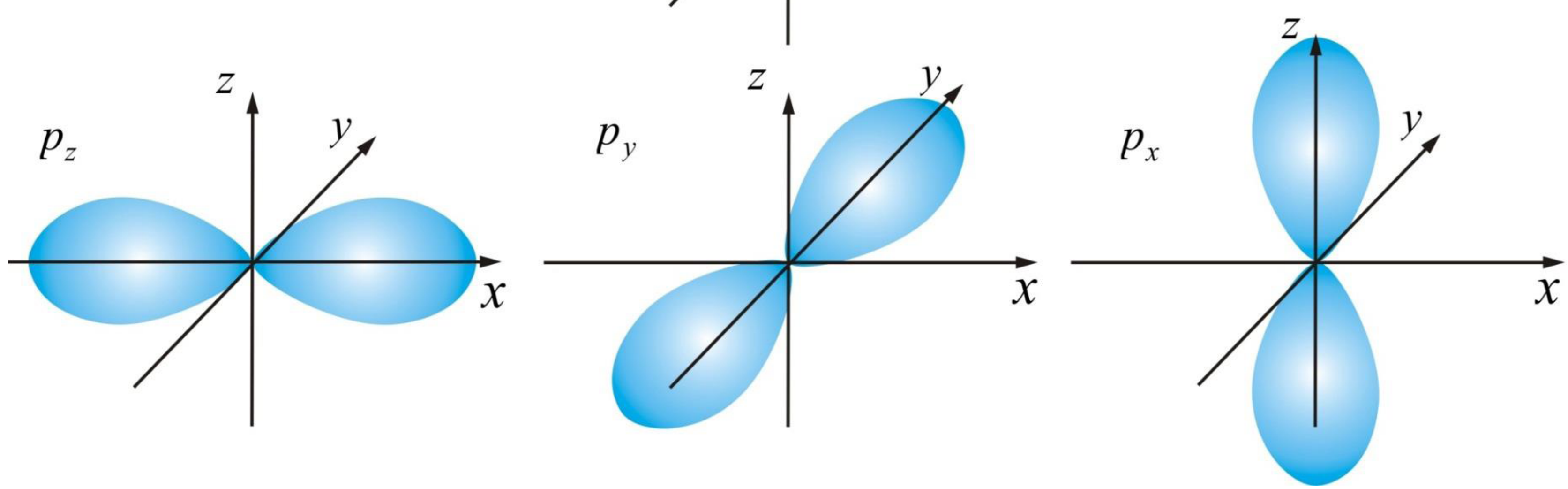
Орбиталь – пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Квантовые числа

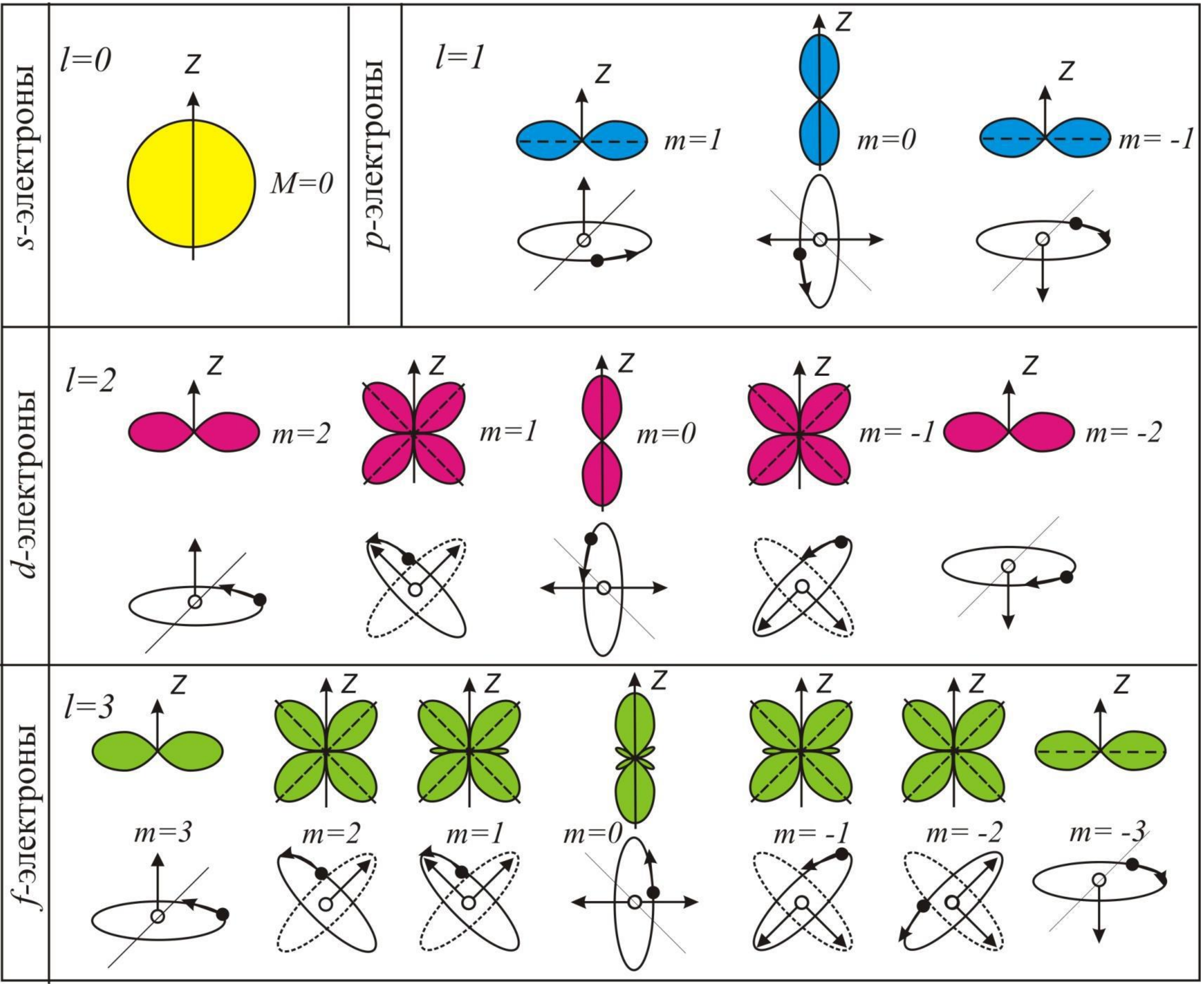
Электроны с одинаковым l образуют подоболочку.
$l = 0$ s – подоболочка, s – электрон,
$l = 1$ p,
$l = 2$ d,
$l = 3$ f .

l	0	1	2	3
	s	p	d	f





Квантовые числа



Орбитали часто называют подоболочками оболочек, поскольку они характеризуют формы разных орбит, на которых можно обнаружить электроны, находящиеся в одной оболочке (при заданном квантовом числе *n*).

Квантовые числа

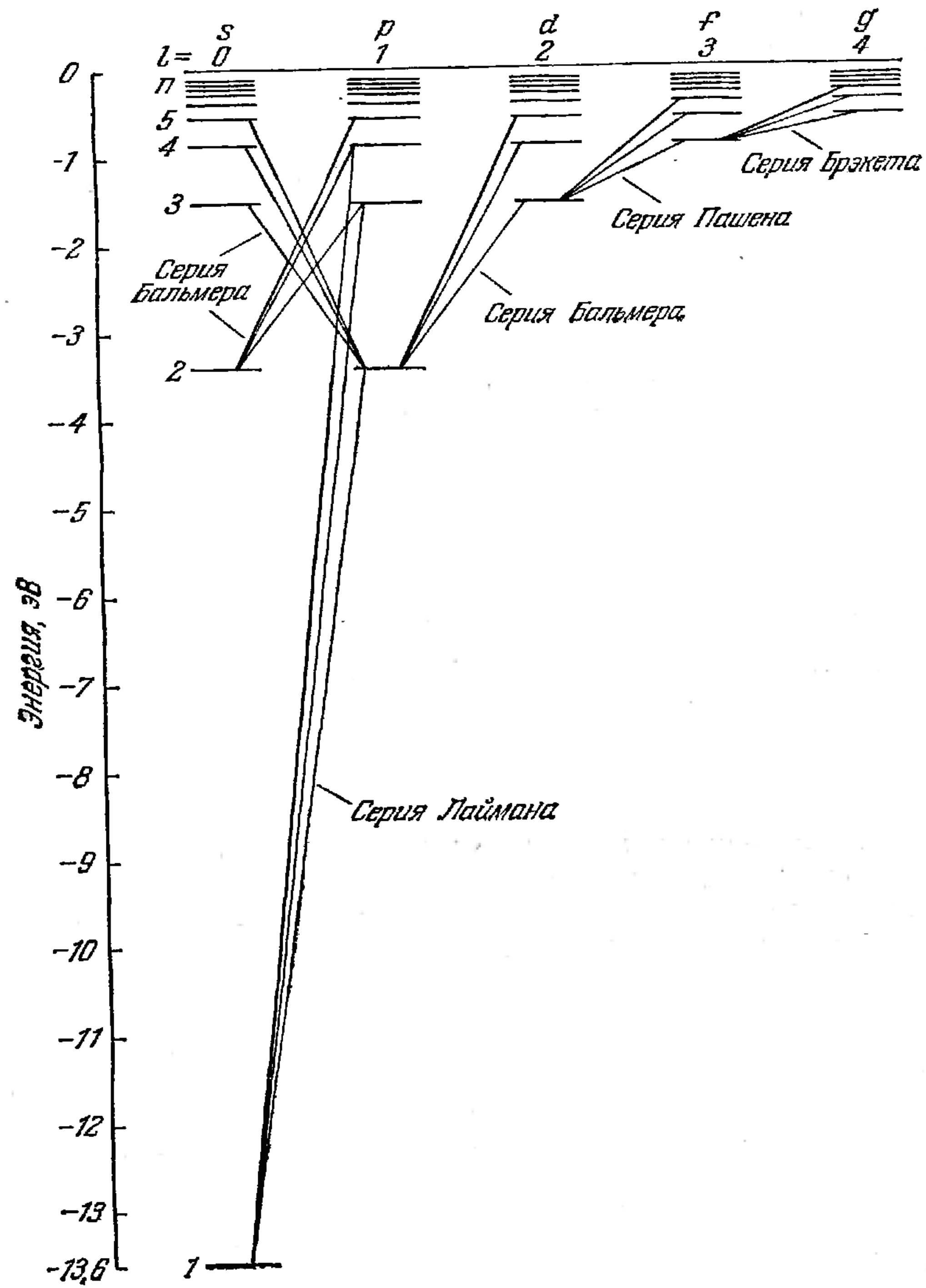
$$\Delta l = \pm 1$$

Серия Лаймана:

$$np \to 1s \quad (n = 2,3,...)$$

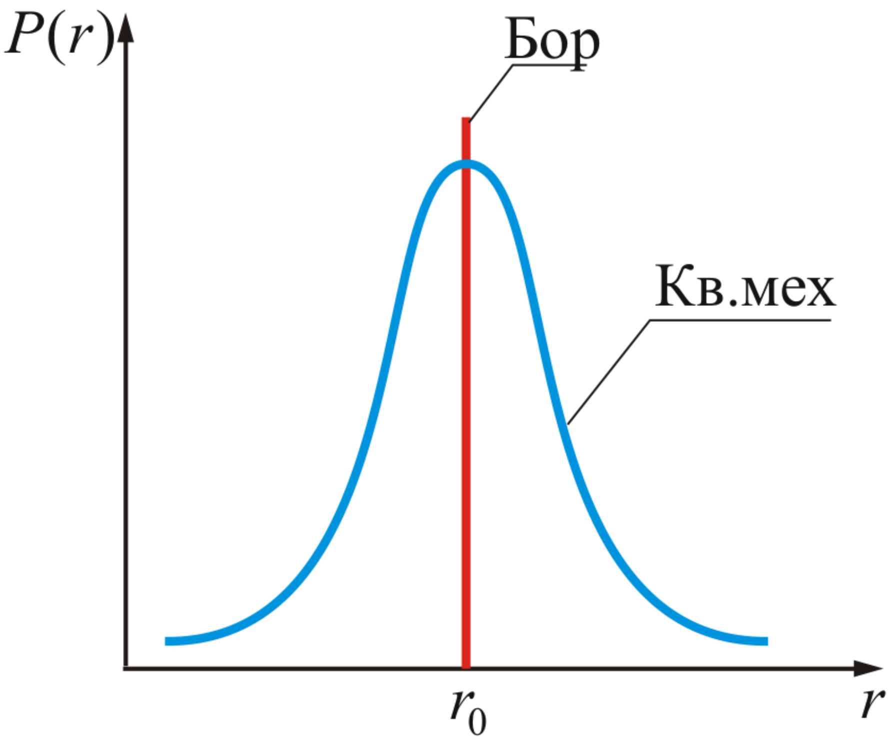
Серия Бальмера:

$$ns \to 2p \qquad (n = 3,4...)$$
$$nd \to 2p$$



Квантовые числа

Боровские орбиты электрона представляют собой **геометрическое место точек, в которых с наибольшей вероятностью может быть обнаружен электрон**.



По теории Бора вероятность нахождения электрона при любых других значениях r, кроме $r = r_0$, **равна нулю**.

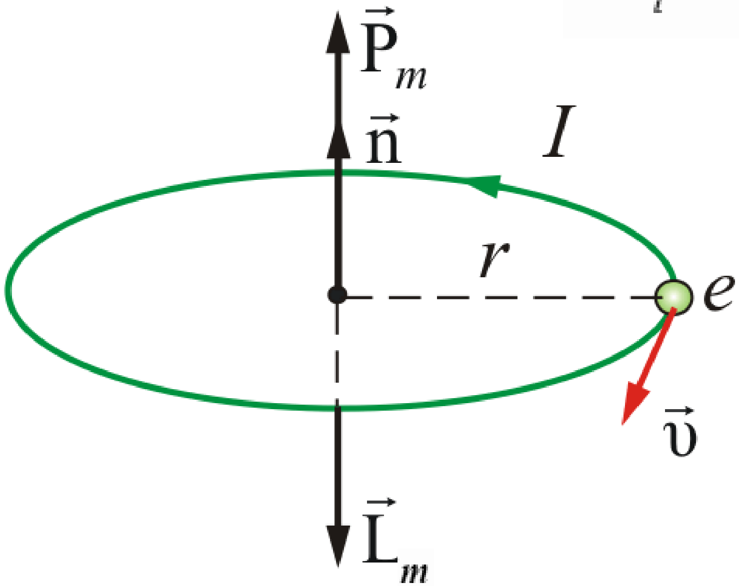
Согласно квантовой механике эта **вероятность лишь достигает максимальное значение при $r = r_0$**.

Допускается нахождение электрона и на других расстояниях от ядра, но с **меньшей вероятностью**.

Магнитный момент электрона

Электрон, движущийся по круговой орбите, имеет орбитальный момент импульса

$$\vec{L}_l = [\vec{r}, \vec{p}]$$



Орбитальный магнитный момент

$$\vec{p}_m = IS\vec{n}$$

пропорционален орбитальному (механическому) моменту импульса:

$$\vec{p}_m = g\vec{L}_l$$

Орбитальный магнитный момент p_m, вызванный движением электрона по орбите обозначают L_m:

$$\vec{p}_m = \vec{L}_m \Rightarrow \vec{L}_m = g\vec{L}_l, \quad g = -\frac{e}{2m} -$$

гиромагнитное отношение для орбитальных моментов.

Магнитный момент электрона

Орбитальный момент импульса: $$L_l = \hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Вектора L_l и L_m направлены в противоположные стороны.

$$L_m = -\underbrace{\frac{e}{2m}\hbar}_{\mu_Б}\sqrt{l(l+1)} = \mu_Б\sqrt{l(l+1)},\quad \mu_Б -$$ **магнетон Бора**.

L_m иногда обозначают μ_l.

Проекция магнитного момента на направление внешнего магнитного поля (например, ось z):

$$L_{mz} = \mu_{lz} = \mu_Б m_l,\quad m_l -$$ магнитное квантовое число, определяющее проекцию момента импульса электрона на z.

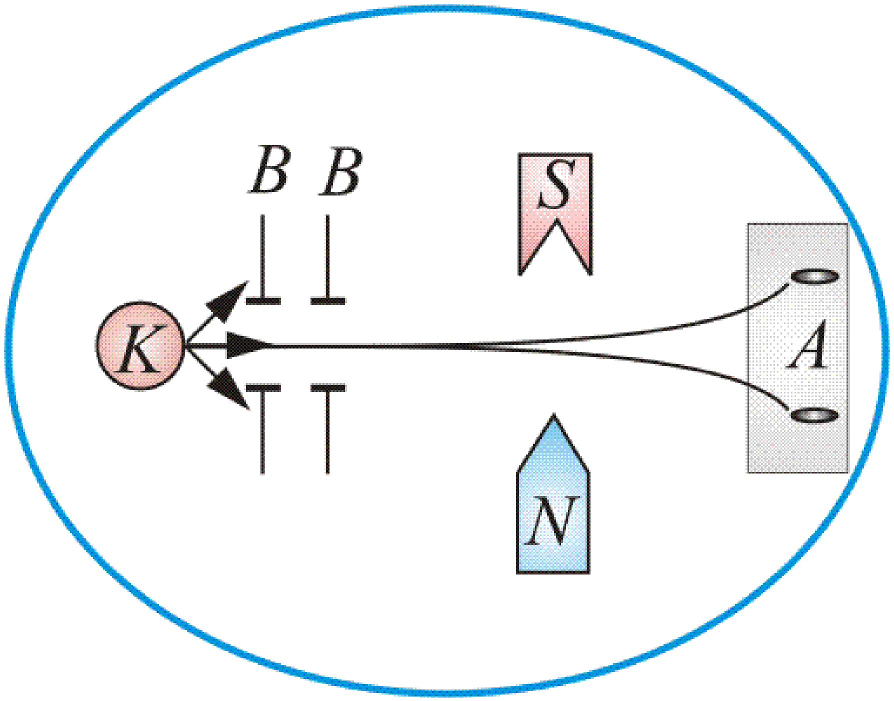
Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

В 1922 году **Штерн и Герлах** поставили опыты, целью которых было измерение магнитных моментов p_m атомов различных химических элементов.
Для химических элементов, образующих первую группу таблицы Менделеева и имеющих один валентный электрон, магнитный момент атома равен магнитному моменту валентного электрона, т. е. одного электрона.

Идея опыта заключалась в измерении силы, действующей на атом в сильно - неоднородном магнитном поле.
Неоднородность магнитного поля должна быть такова, чтобы она сказывалась на расстояниях порядка размера атома. Только при этом можно было получить силу, действующую на каждый атом в отдельности.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

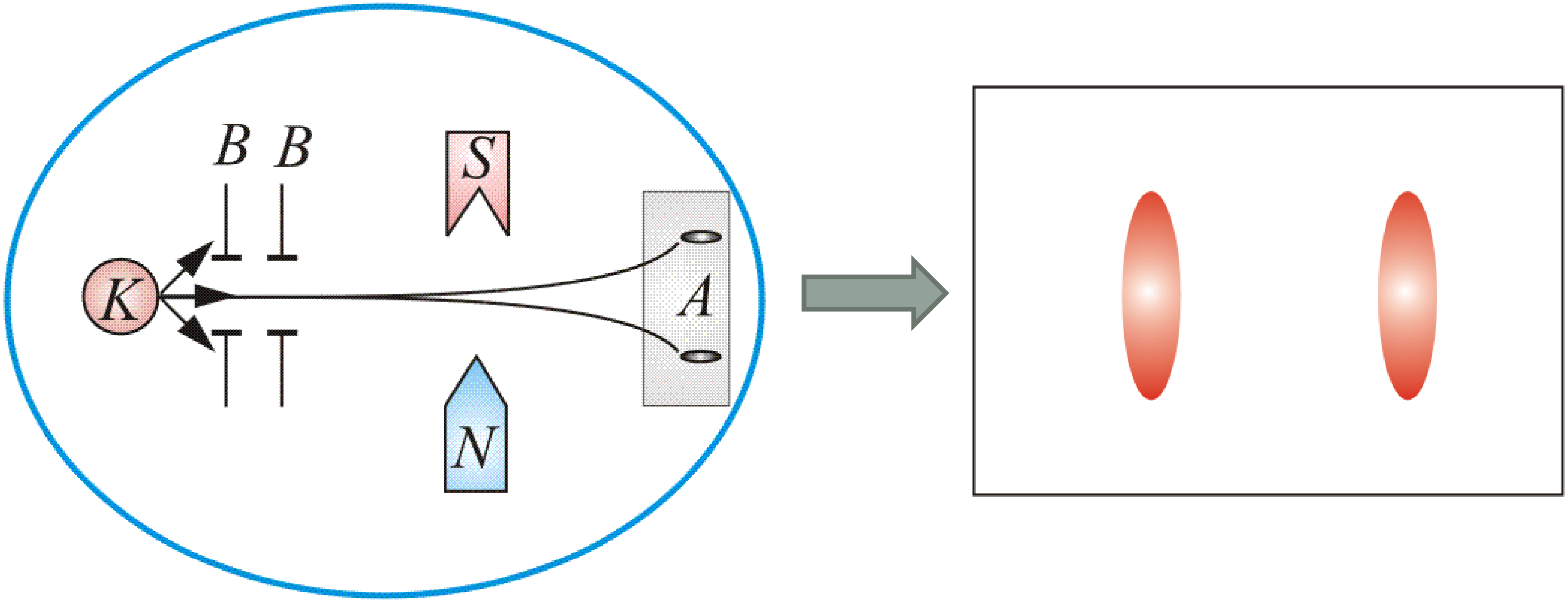
В колбе вакуум 10^{-5} мм. рт. ст., *К* – серебряный шарик, который нагревался до температуры испарения.
Атомы серебра летели с тепловой скоростью около 100 м/с.
В – щелевые диафрагмы
А – фотопластинка.



Если бы момент импульса атома (и его магнитный момент) мог принимать произвольные ориентации в пространстве, т.е. в магнитном поле, то можно было ожидать непрерывного распределения попаданий атомов серебра на фотопластинку с большой плотностью попаданий в середине.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Но на опыте были получены совершенно неожиданные результаты: на фотопластинке получились **две резкие полосы** – все атомы отклонялись в магнитном поле двояким образом, соответствующим лишь **двум возможным ориентациям магнитного момента**.



Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Этим доказывался квантовый характер магнитных моментов электронов.
Количественный анализ показал, что проекция магнитного момента электрона равна

$$\boxed{\mu_Б = \frac{e\hbar}{2m} = 0{,}927 \cdot 10^{-23}\,\text{Дж} \cdot \text{Тл}^{-1}}$$ – магнетон Бора

Т.е. для серебра Штерн и Герлах получили, что проекция магнитного момента атома (электрона) на направление магнитного поля численно равна магнетону Бора.

$$P_m = \frac{e}{2m} L = \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{l(l+1)} = \mu_Б \sqrt{l(l+1)}$$

Единицей измерения магнитных моментов электронов и атомов является магнетон Бора
($\hbar$ – единица измерения механического момента импульса).

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

1922 г. опыт по измерению магнитных моментов атомов водорода.

$$\vec{p}_m = IS\vec{n}$$

Пучок атомов водорода с одним внешним электроном (в основном состоянии), у которых $l = 0$:

$$L_l = \hbar\sqrt{l(l+1)} = 0 \Rightarrow L_m = gL_l = 0 \Rightarrow$$

Магнитное поле не должно оказывать влияние на движение атомов. Опыт показал, что пучок атомов в магнитном поле расщепляется на два пучка, т.е. наблюдалось пространственное квантование атомов.

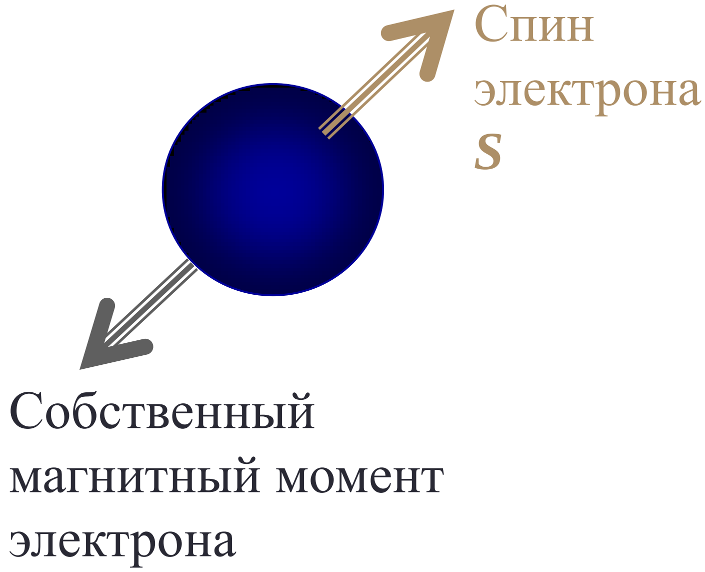
Более точные опыты показали, что и в отсутствии внешнего магнитного поля спектры атома водорода являются **дуплетами**.

Возник вопрос, пространственное квантование какого момента импульса обнаружилось в этих опытах и проекция какого магнитного момента равна магнетону Бора?

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

В 1925 г. студенты Геттингенского университета **Гаудсмит и Уленбек** предположили существование собственного механического момента импульса у электрона S (спина) и, соответственно, собственного магнитного момента электрона m_S.

Введение понятия спина сразу объяснило ряд затруднений, имевшихся к тому времени в квантовой механике и в первую очередь, результатов опытов Штерна и Герлаха.



Спин, как заряд и масса есть свойство электрона. П.Дирак впоследствии показал, что существование спина вытекает из решения релятивистского волнового уравнения Шредингера.
Из общих выводов квантовой механики следует, что спин $L_S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$

s – спиновое квантовое число.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Аналогично, проекция спина на ось z (L_{Sz}) (ось z совпадает с направлением внешнего магнитного поля) должна быть квантована и вектор L_{Sz} может иметь $(2s + 1)$ различных ориентаций в магнитном поле.
Из опытов Штерна и Герлаха следует, что таких ориентаций всего две: $2s + 1 = 2$, а значит $s = 1/2$.

Для атомов первой группы, валентный электрон которых находится в s–состоянии ($l = 0$) момент импульса атома равен спину валентного электрона.
Поэтому обнаруженное для таких атомов пространственное квантование момента импульса в магнитном поле является доказательством наличия у спина лишь двух ориентаций во внешнем поле.

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

$$L_S = \sqrt{(1/2)(1/2+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}\hbar}{2}$$

По аналогии с пространственным квантованием орбитального момента (L) проекция $L_{Sz} = m_s\hbar$, т.е. тоже должна быть квантованной величиной (аналогично, как $m = \pm l$, то и $m_s = \pm s$).

Проекция спина на направление внешнего магнитного поля, являясь квантовой величиной, определяется выражением: $\boxed{L_{sz} = \hbar m_s}$
где m_s – **магнитное спиновое квантовое число**.

$$m_s = \pm 1/2$$

может принимать только два значения, что и наблюдается в опыте Штерна и Герлаха.
Т. е., **проекция спинового механического момента импульса на направление внешнего магнитного поля может принимать два значения**:

$$L_{Sz} = \pm 1/2\hbar$$

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Проекция магнитного момента электрона на направление внешнего поля:

$$\boxed{P_{mSz} = \mu_Б = \frac{e\hbar}{2m}}$$

(часто говорят о собственном магнитном моменте электрона)

Отношение

$$\frac{P_{msz}}{L_{sz}} = -\frac{e}{m_e} = \gamma_s$$

– **спиновое гиромагнитное отношение.**

Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха

Для объяснения этого предположили, что электрон обладает **собственным моментом импульса** – **спином**, который не связан с движением электрона в пространстве и имеет только две ориентации относительно внешнего магнитного поля.

Абсолютная величина спинового момента импульса электрона:

$L_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$, s – спиновое квантовое число, $s = \frac{1}{2} \Rightarrow L_s = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar.$

Проекция спина на направление внешнего магнитного поля квантуется и определяется выражением

$L_{sz} = \hbar m_s, \quad m_s = \pm\frac{1}{2}$ – магнитное спиновое квантовое число.

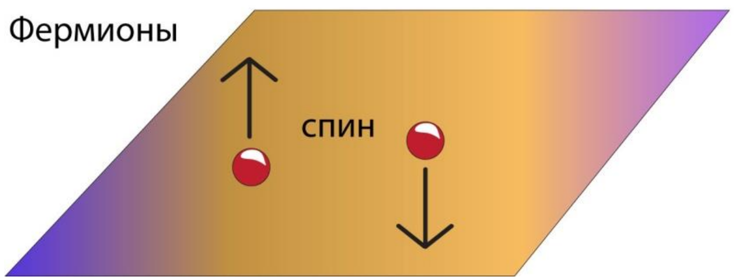
Проекция магнитного момента спина на направление внешнего магнитного поля (например, ось z):

$L_{smz} = \mu_s = -2\mu_Б m_s = \mp\mu_Б, \quad \mu_Б = \frac{e\hbar}{2m}$ – магнетон Бора.

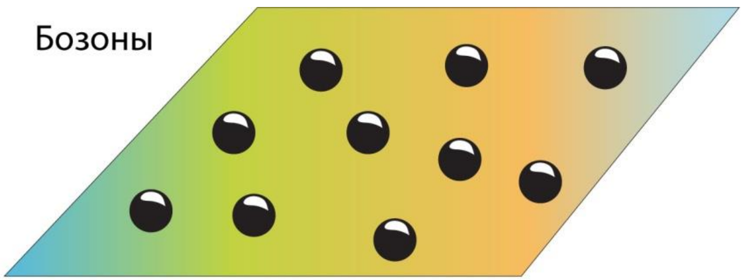
Принцип тождественности

$$\left|\psi(x_1, x_2)\right|^2 = \left|\psi(x_2, x_1)\right|^2 \quad \Rightarrow \psi(x_1, x_2) = \pm\psi(x_2, x_1)$$

Симметрия или антисимметрия волновых функций определяется спином частиц.



Частицы с полуцелым спином – **фермионы**, описываются антисимметричными функциями.



Частицы с целым спином - **бозоны**, описываются симметричными функциями.

Принцип тождественности

Частицы с полуцелым спином – **фермионы**, описываются антисимметричными функциями.

Частицы с целым спином - **бозоны**, описываются симметричными функциями.

Если тождественные частицы имеют одинаковые квантовые числа, то их волновая функция симметрична относительно перестановки частиц. Отсюда следует, что два одинаковых фермиона, входящих в одну систему, не могут находиться в одинаковых состояниях, так как для фермионов волновая функция должна быть антисимметричной.

Число однотипных бозонов, находящихся в одном и том же состоянии, может быть каким угодно.

Принцип Паули

Состояние электрона в атоме однозначно определяется **набором четырех квантовых чисел**:

Главного n (n = K, L, N , M,…).

Орбитального l ($l = s, p, d, f,…$),

обычно эти состояния обозначают: 1s, 2d, 3f.

Магнитного m ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm l$).

Магнитного спинового m_s ($m_s = \pm 1/2$).

Принцип Паули

Распределение электронов в атоме происходит по **принципу Паули**: в одном и том же атоме, не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел n, l, m, m_s.

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

где $Z\ (n,\ l,\ m,\ m_s)$ число электронов, находящихся в квантовом состоянии, описываемым набором четырех квантовых чисел: n, l, m, m_s.

Таким образом, принцип Паули утверждает, что **два электрона, связанные в одном и том же атоме различаются значениями по крайней мере одного квантового числа**.

Принцип Паули

Главное квантовое число n	1	2		3			4				5				
Символ оболочки	K	L		M			N				O				
Максимальное число электронов в оболочке	2	8		18			32				50				
Орбитальное квантовое число l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4
Символ подоболочки	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	18

Принцип Паули

Обо лочка	n	l	m	s	Со-стояние	Число электронов
K	1	0	0	↑↓	$1s^2$	2
L	2	0	0	↑↓	$2s^2$	8
		1	-1	↑↓	$2p^6$	
			0	↑↓		
			+1	↑↓		
M	3	0	0	↑↓	$3s^2$	18
		1	-1	↑↓	$3p^6$	
			0	↑↓		
			+1	↑↓		
		2	-2	↑↓	$3d^{10}$	
			-1	↑↓		
			0	↑↓		
			+1	↑↓		
			+2	↑↓		

Периодическая система элементов Менделеева

Теория периодической системы основывается на следующих положениях:

- общее число электронов в атоме данного химического элемента равно порядковому номеру Z элемента;
- состояние электрона в атоме определяется набором его четырех квантовых чисел: n, l, m, m_s;
- распределение электронов в атоме по энергетическим состояниям удовлетворяет принципу минимума потенциальной энергии:

с возрастанием числа электронов каждый следующий электрон должен занять возможные энергетические состояния с наименьшей энергией;

- заполнение электронами энергетических уровней в атоме должно проходить в соответствии с принципом Паули.