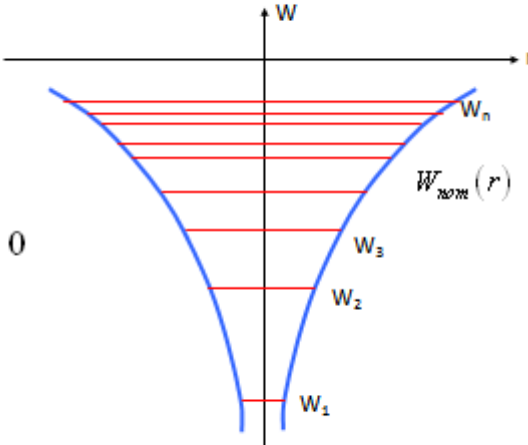


ЛЕКЦИЯ № 9

9. Квантовые числа

Итак, из решения уравнения Шредингера для электрона, находящегося в атоме, следует, что его энергия W_n , а значит и импульс p_n и волновое число k_n не могут быть любыми, они квантуются.

Атом водорода в квантовой механике

$$\begin{aligned}\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + (W - W_{\text{ном}}) \psi &= 0 \\ W_{\text{ном}} &= -k \frac{Ze^2}{r} \\ \Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(W + k \frac{Ze^2}{r} \right) \psi &= 0 \\ W_n &= -\frac{k^2 m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2} \\ n &= 1, 2, 3, \dots, \infty\end{aligned}$$


Поэтому и волновая функция, описывающая поведение каждого электрона, находящегося в разных состояниях, должна быть разной даже для одного электрона.

Так как электрон в атоме обладает значительными волновыми свойствами

$$\lambda_B = \frac{h}{m\nu} \quad m \sim 10^{-30} \text{ м}, \nu_1 \sim 10^6 \text{ м/с.}$$
$$\lambda_B \sim 10^{-10} \text{ м} \sim \text{размер атома !}$$

поэтому его нельзя рассматривать в виде частицы, понятие «траектория движения» = «орбита электрона» неприменимы!

Зная, что квадрат модуля волновой функции определяет вероятность нахождения электрона в атоме, можно представлять электрон в

виде некоторого отрицательно заряженного облака, имеющего разную форму в зависимости от его состояния.

Для описания с помощью волновой функции поведения конкретного электрона, находящегося в атоме в разных состояниях, используются **квантовые числа**:

1. Главное квантовое число n , которое определяет значение энергии электрона в атоме

$$W_n = -\frac{const}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

2. Орбитальное (азимутальное) квантовое число ℓ , которое определяет форму электронного облака (форму электронной орбитали).

Электронная орбита \rightarrow электронная орбиталь !!!

Так как электрон в атоме находится в непрерывном движении, то он обладает орбитальным моментом импульса L , который так же как и энергия, квантуется

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar, \quad (9-1)$$

где $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$.

В спектроскопии электронным орбиталям различной формы (с разным орбитальным квантовым числом ℓ) сопоставимы свои обозначения

$$\begin{array}{ccccccc} \ell = 0, & 1, & 2, & 3, & \dots, & n-1 \\ s & p & d & f & \dots \end{array}$$

3. Магнитное квантовое число m , которое характеризует ориентацию электронной орбитали в пространстве по отношению к какому-либо направлению (например, по отношению к направлению внешнего магнитного поля).

Если классическая электродинамика считала, что момент импульса электрона может быть произвольно ориентирован по отношению к любому направлению (например, к направлению внешнего магнитного поля), то квантовая механика (это следует из решения уравнения Шредингера) утверждает, что вектор момента импульса электрона может иметь только такие ориентации в пространстве, при которых его проекции на направление внешнего магнитного поля принимают квантовые значения, кратные постоянной Планка:

$$L_z = m\hbar, \quad (9-2)$$

где $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$,
т. е. всего $2\ell + 1$ значений.

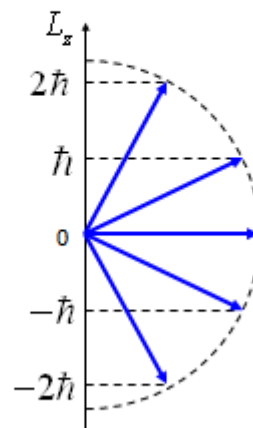
О квантовых числах

Орбитальное квантовое число определяет модуль орбитального момента импульса электрона

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

Из решения уравнений Шредингера следует также, что вектор момента импульса электрона может иметь лишь такие ориентации в пространстве, при которых его проекция на направление z внешнего магнитного поля принимает квантованные значения, кратные \hbar :

$$L_z = m\hbar$$



Хотя энергия электрона и зависит только от главного квантового числа n , но каждому собственному значению энергии W_n (кроме W_1) соответствует несколько волновых функций $\psi_{n\ell m}$, отличающихся значением ℓ и m .

Следовательно, атом может иметь одно и то же значение энергии, находясь в нескольких различных состояниях.

Согласно квантовой механике каждому энергетическому состоянию соответствует своя волновая функция, квадрат модуля которой определяет вероятность обнаружения электрона в единице объема атома.

Вероятность обнаружения электрона в разных частях атома различна. Электрон при своем движении как бы «размазан» по всему объему, образуя электронное облако, плотность которого характеризует вероятность нахождения электрона в различных точках объема атома.

Квантовые числа n и ℓ характеризуют размер и форму электронного облака, а квантовое число m характеризует ориентацию электронного облака в пространстве.

Квантовые числа n , ℓ , и m позволяют точнее описать спектр испускания (поглощения) атома (в частности, атома водорода, описанный в теории Бора).

Излучение водородоподобного атома

Состояние $1s$ – основное.

В этом состоянии атом имеет минимальную энергию.

Чтобы перевести атом в одно из возбужденных состояний, ему надо сообщить энергию.

Это можно осуществить за счет теплового удара (соударения с другим атомом в нагретом газе), за счет электронного удара (например, в электрическом разряде) или за счет поглощения атомом фотона.

Характерное время жизни атома в возбужденном состоянии составляет 10^{-8} с.

Далее происходит спонтанный переход в одно из нижележащих состояний.

Переход атома из состояния 2 в состояние 1 будет сопровождаться излучением кванта с энергией

$$W = h\nu$$

В квантовой механике доказывается, что возможны только такие переходы, при которых орбитальное квантовое число ℓ меняется на единицу.

Говорят, квантовое число ℓ имеет *правило отбора*

В квантовой механике вводятся **правила отбора**, ограничивающие число возможных переходов электронов в атоме, связанных с испусканием и поглощением света.

Теоретически доказано и экспериментально подтверждено, для электрона в атоме могут осуществляться только такие переходы, для которых:

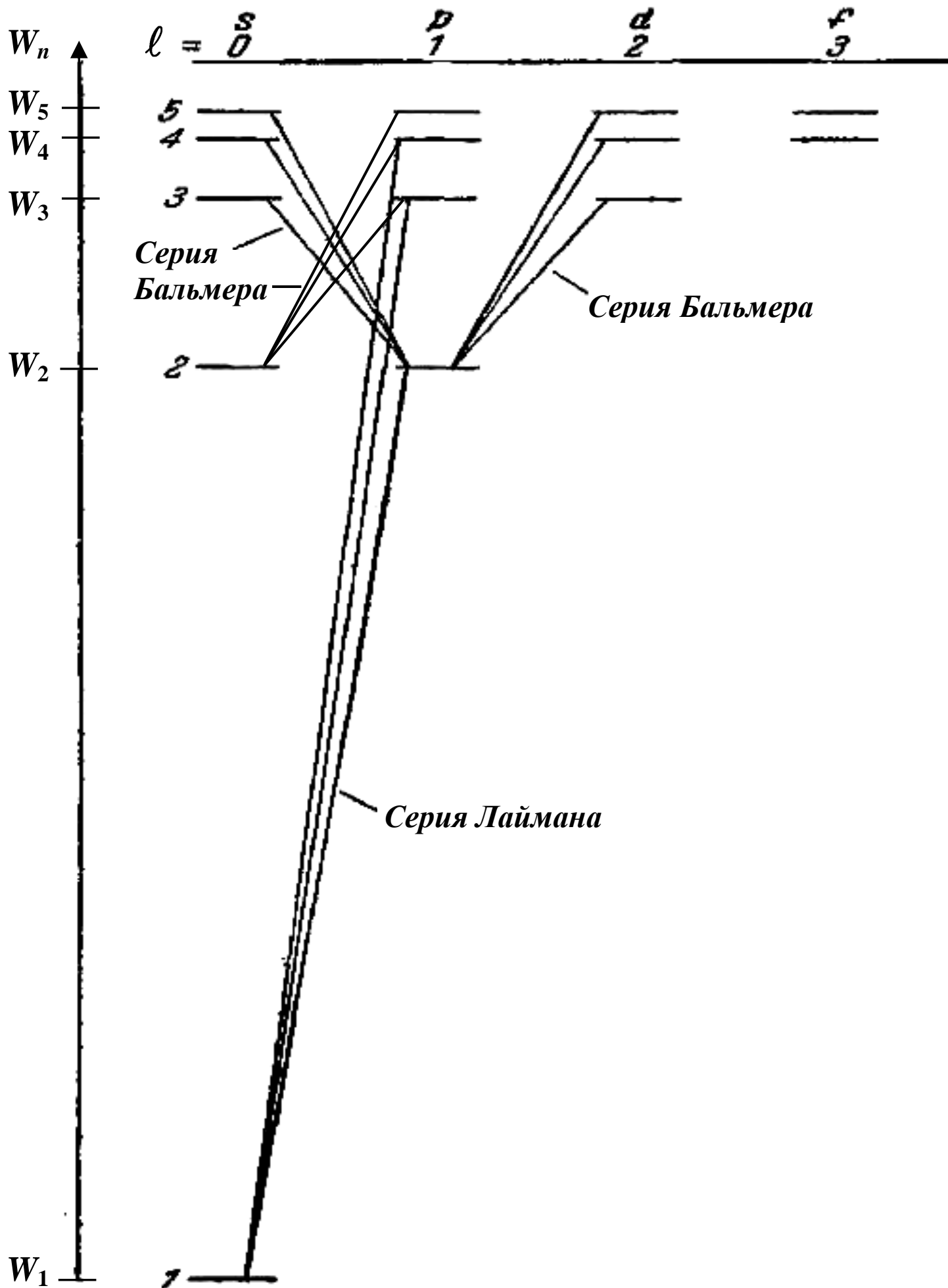
1) орбитальное квантовое число ℓ изменяется только на единицу

$$\Delta\ell = \pm 1,$$

2) изменение магнитного квантового числа m удовлетворяет условию

$$\Delta m = 0, \pm 1.$$

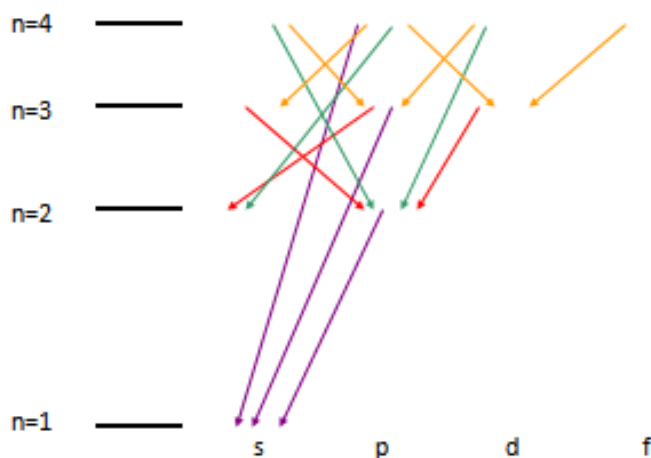
С учетом этого спектральные серии линий излучения атома водорода должны соответствовать переходам:



Это правило есть следствие закона сохранения момента количества движения.

Изменение главного квантового числа n может быть любое.

$$\ell = 0 \quad \ell = 1 \quad \ell = 2 \quad \ell = 3$$



4. Согласно законам классической механики электрон, двигаясь в атоме, обладает не только орбитальным моментом импульса \vec{L} , но и магнитным моментом \vec{p}_m , направленным $\vec{p}_m \uparrow \downarrow \vec{L}$.

Отношение магнитного момента электрона в атоме p_m к орбитальному моменту импульса L называется гиромангнитным отношением

$$\frac{p_m}{L} = \frac{e}{2m} \quad (9-3)$$

где e – электрический заряд электрона,
 m – масса электрона.

Но эксперименты, проведенные Эйнштейном и де Гаазом, по измерению гиромангнитного отношения дали результат вдвое больший:

$$\left(\frac{p_m}{L} \right)_{\text{эксп}} = \frac{e}{m} \quad (9-4)$$

? ? ?

Более того, Штерн и Герлах, проведя прямые измерения магнитных моментов, обнаружили, что узкий пучок атомов водорода, заведомо находящийся в основном состоянии $1s$, в неоднородном магнитном поле расщепляется на два пучка.

В этом состоянии $\ell = 0$, поэтому момент импульса, а значит и магнитный момент такого электрона (атома водорода) равен нулю и магнитное поле не должно оказывать влияние на движение атомов водорода в основном состоянии, т.е. расщепления быть не должно.

Однако эксперимент показал, что в s -состоянии даже в отсутствие внешнего магнитного поля, существует расщепление.

Штерн и Герлах



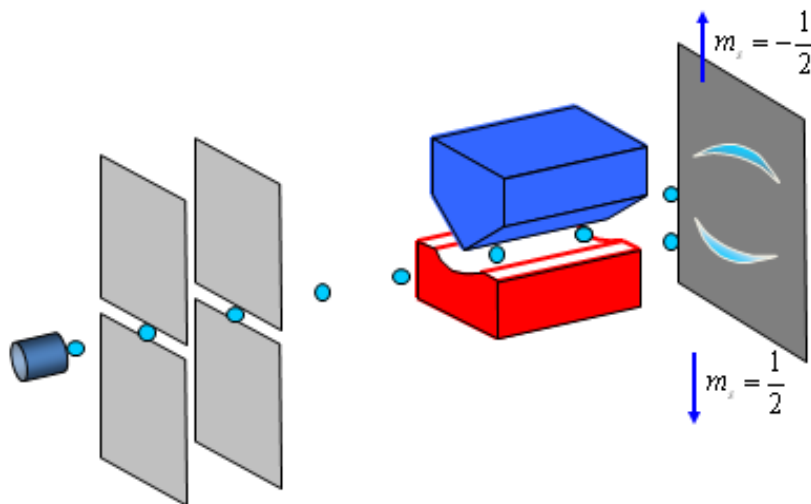
Вальтер Герлах
Walther Gerlach

Опыты Штерна и Герлаха обнаружили ошибочность классического предположения о том, что магнитный момент μ_m и механический момент импульса L атома произвольно ориентируются относительно направления внешнего поля



Отто Штерн
Otto Stern

Опыт Штерна и Герлаха



Для объяснения этого факта, американские физики Уленбек и Гаудсмит предположили, что электрон обладает кроме орбитальных момента импульса и магнитного момента, еще и собственным неуничтожимым механическим моментом импульса – **спином** L_s и собственным магнитным моментом μ_{ms} , которые тоже квантуются:

$$L_s = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (9-5)$$

где s – спиновое квантовое число (для электрона $s = \frac{1}{2}$).

Проекция \vec{L}_s на направление внешнего магнитного поля удовлетворяет условию:

$$L_{s\text{ н}} = m_s \hbar,$$

где m_s – магнитное спиновое квантовое число (для электрона m_s может принимать только два значения $\pm \frac{1}{2}$).

Гипотеза о спине электрона

Самюэл Абрахам Гаудемит
Samuel Abraham Goudamit



Из квантовой теории следует, что вследствие симметрии электронного "облака" механический и магнитный моменты атома, находящегося в основном, невозбужденном состоянии, равны нулю

Следовательно, если в опыте Штерна – Герлаха обеспечить условия, при которых в атомном пучке будут двигаться невозбужденные атомы, то такой атомный пучок не должен расщепляться магнитным полем

Джордж Юджин Уленбек
George Eugene Uhlenbeck



Однако, эксперимент не подтвердил такой вывод квантовой теории

Сам электрон является носителем "собственных" механического и магнитного моментов, не связанных с движением электрона в пространстве.

Эта гипотеза получила название *гипотезы о спине электрона*

Спиновое квантовое число

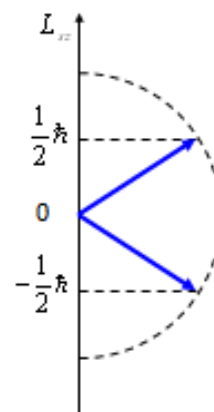
$$L_s = \hbar \sqrt{m_s (m_s + 1)}$$

Численные значения m_s были определены в опытах Штерна и Герлаха

$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

По отношению к внешнему магнитному полю проекция собственного механического момента импульса электрона может принимать значения кратные

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



Т.о. для полного описания состояния электрона в атоме необходимо наряду с главным, орбитальным и магнитным квантовыми числами задавать еще и магнитное спиновое квантовое число.

$$\psi_{nlmm_s}(x, y, z).$$

Квантовые числа

С учетом спинового квантового числа состояние электрона в атоме определяется набором четырех квантовых чисел

Главное квантовое число	$n = 1, 2, 3, \dots$
Орбитальное квантовое число	$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$
Магнитное квантовое число	$m = \ell, \ell-1, \ell-2, \dots, 0, \dots, -\ell+2, -\ell+1, -\ell$
Спиновое квантовое число	$m_s = \pm \frac{1}{2}$

10. Распределение электронов в атоме по состояниям

Распределение электронов в любом атоме по состояниям подчиняется **принципу минимума энергии**:

- наиболее выгодное энергетическое состояние для электрона в атоме – это состояние с минимальной энергией.

Далее электроны занимают свободные состояния в соответствии с набором четырех квантовых чисел n , ℓ , m и m_s .

Кроме того, распределение электронов в атоме подчиняется **принципу запрета Паули**:

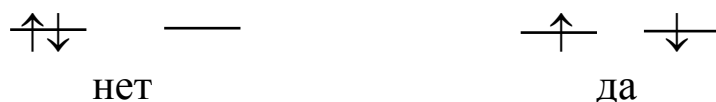
- в одном и том же атоме не может быть даже двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

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

Максимальное количество электронов, находящихся в состояниях, определяемых данным главным квантовым числом, равно

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell + 1) = 2n^2. \quad (9-6)$$

Кроме того при заполнении различных состояний электронами руководствуются **правилом Хунда (Гунда)**:



Принципы заполнения

Электроны заполняют орбитали в порядке увеличения энергии последних: на орбиталях с большей энергией электроны располагаются после того, как уже заполнены орбитали с меньшей энергией.

Заполнение подуровней происходит в последовательности увеличения суммы главного и побочного квантовых чисел ($n + l$), причем при одинаковом значении суммы ($n + l$) заполнение подуровней идет в направлении увеличения n (с меньшим значением n , но большим значением l).

Принципы заполнения

Правило Клечковского

Номер периода	1	2	3	4	5	6	7
Номер и тип подуровня	$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$						



Никакие два электрона в одном атоме не могут характеризоваться одинаковым набором всех четырех квантовых чисел n, l, m, m_s .

В невозбужденных атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарное спиновое число максимально.



Орбитали

Вероятность местонахождения электрона зависит от его энергетического состояния.

В принципе электрон может находиться в любом месте пространства атома

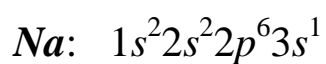
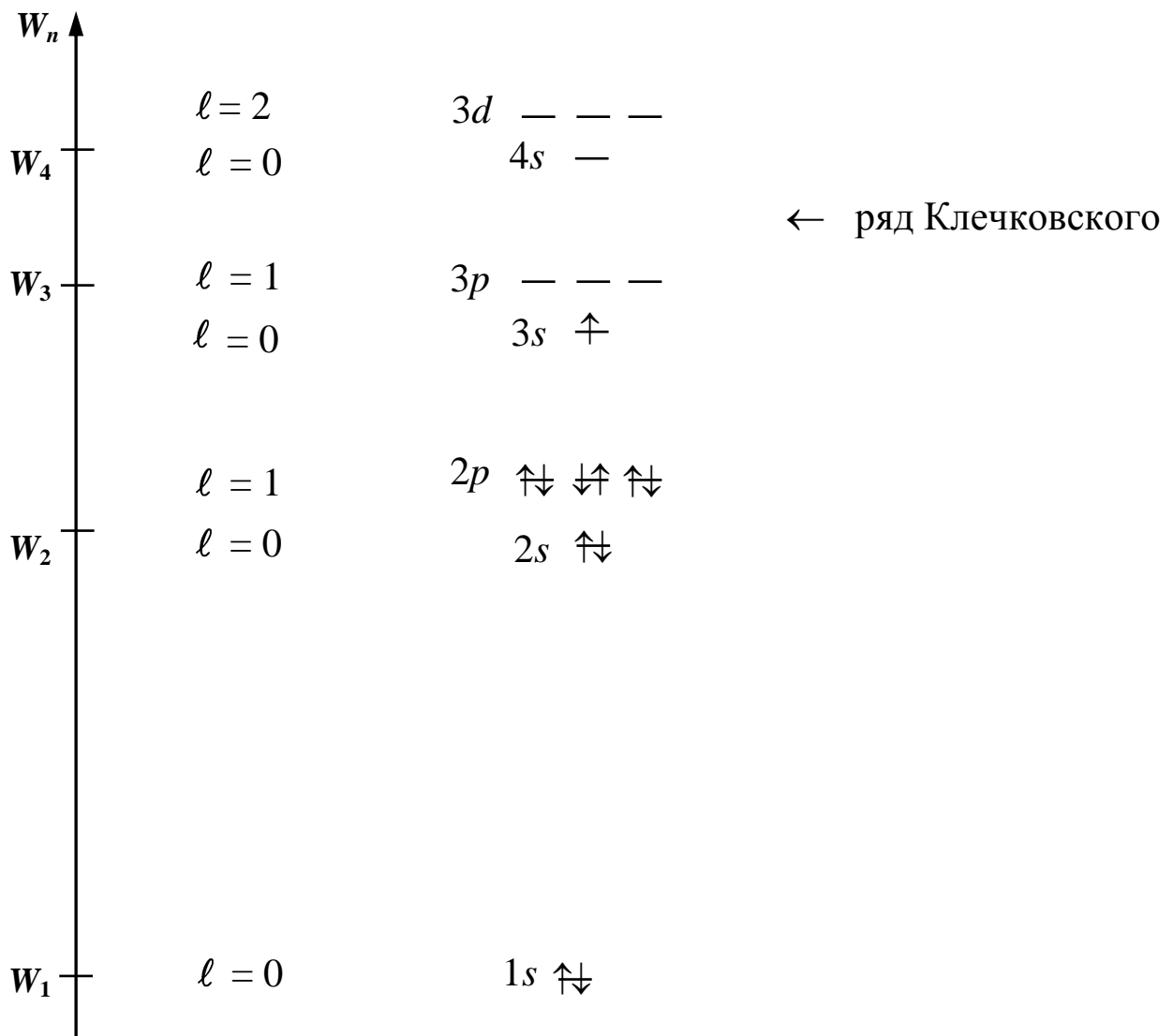
В области, где значения $|\psi|^2$

выше, он бывает чаще и эти области соответствуют минимальной энергии электрона.

Часть атомного пространства, где вероятность пребывания электрона составляет свыше 90%, называется атомной орбиталью (электронной орбиталью, электронным облаком).

[Орбитали](#)

Пример: атом натрия ${}^M_z Na = {}^{23}_{11}Na$



Совокупность электронов в многоэлектронных атомах, имеющих одно и то же главное квантовое число n , называется **электронной оболочкой** (K, L, M, N, \dots).

В каждой из оболочек электроны распределяются по **подоболочкам**, соответствующим данному ℓ .

Таблица

Главное квантовое число n	1	2		3		
Символ оболочки	K	L		M		
Максимальное число электронов в оболочке	2	8		18		
Орбитальное квантовое число ℓ	0	0	1	0	1	2
Символ подоболочки	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$
Максимальное число электронов в подоболочке	2	2	6	2	6	10