

Паули принципі. Атомдағы электрондардың қабаттар мен қабықтар бойынша үлестірілуі

• *Көп электронды атомдағы электронның кванттық сандары*

- *Паули принципі*
- *Атомдардың электрондық қабаттары мен қабықтары*
- *Электрондардың кванттық күйлер бойынша үлестірілуі*
- *Хунд ережелері*
- *Электрондық қабықтардың толтыру тәртібі*

1. Көп электронды атомдағы электронның кванттық сандары. Сутегі атомындағы электронның күйін дәл сипаттау үшін бұрыннан белгілі n , ℓ , m_l үш кванттық санға спиндік m_s кванттық санды қосу керек болады.

Кванттық сандардың осындай жиыны сутегі атомындағы электронның күйін мейлінше толық сипаттайды; бұлар кванттық сандардың **толық жиыны** деп аталады.

Көп электронды атомдарды қарастырғанда, **нөлінші жуықтауда**, әрбір электрон ядро және қалған электрондар біріктіріп тудыратын **орталық өрісте** қозғалады деп санауға болады. Осындай өріс жағдайында электрон күйінің мейлінше толық сипатталуын қамтамасыз ететін кванттық сандардың толық жиыны дәл сутегі атомындағыдай жиын болады.

Сонымен, атомдағы электрон күйі төрт кванттық санмен сипатталады:

бас кванттық сан $n=1, 2, \dots$;

орбиталық кванттық сан $\ell=0, 1, 2 \dots, n-1$;

магниттік кванттық сан $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$;

спиндік кванттық сан $m_s=+1/2, -1/2$.

Көп электронды атомдарда электрон күйінің энергиясы n және ℓ кванттық сандарына тәуелді (ℓ бойынша азғындалу жойылған), ал m_l және m_s – кванттық сандарына тәуелділігі әлсіз болады.

Энергияның n бас кванттық санға тәуелділігі, әдетте, ℓ орбиталық санға тәуелділігіне қарағанда күштірек. Сондықтан n мәндері кіші энергетикалық деңгейлерге қарағанда n мәні үлкен

деңгей, ℓ мәніне тәуелсіз, энергиясы бойынша жоғары орналасады.



формуласы бойынша n бас кванттық санның әр түрлі мәндері үшін атомның кванттық күйлерінің саны анықталады:

1-кесте

Бас кванттық сан, n	1	2	3	4	5
Электрондық қабат	K	L	M	N	O
Атомның кванттық күйлерінің саны	2	8	18	32	50

ℓ орбиталық кванттық сан мәндері әр түрлі күйлерді белгілеу үшін кіші латын әріптері s, p, d, f, g, \dots пайдаланылады. Анықтама бойынша s -күйлерде, $\ell=0$ p -күйлерде $\ell=1$, d -күйлерде $\ell=2$, және т.т.

n және ℓ кванттық сандары тұрақты күйлер үшін мынадай белгілеулер қолданылады: $1s, 2s, 2p$, және т.т. Бұлар **қабық** деп аталады.

Әр түрлі қабықтардағы күйлердің саны төмендегі 2-кестеде көрсетілген.

2-кесте

Күйлер тобы (қабықтар)	1s,2s,3s... 2p,3p,... 3d,4d,... 4f,5f,...			
Қабықтағы күйлер саны	2	6	10	14

Енді n және ℓ мәндері тұрақты күйлердің топтарын (қабықтарды) қабатпен байланыстырайық. Бұлардың анықтамасына сәйкес K -қабатта $1s$ -күйі, L -қабатта $(2s+2p)$ -күйлері, M -қабатта $(3s+3p+3d)$ -күйлері болады және т.т.

2. Атомдардағы электрондар n, l, m_l, m_s (немесе n, l, j, m_j) төрт кванттық санның әртүрлі жиынтықтары сәйкес келетін әртүрлі күйлерде бола алады.

Атомның Z реттік номері артқанда атомның электрондық деңгейлері жүйелі қатаң белгілі тәртіппен толтырылады.

Деңгейлердің осындай тәртіппен толтырылуын Паули тапты. Кейіннен осы жаңалық **Паули принципі** деп аталды:

Кезкелген кванттық күйде бір электроннан артық электрон болмайды.

Сондықтан қозбаған атомның әрбір келесі электроны әлі толтырылмаған деңгейлердең ең төменгісіне орналасуы тиіс. Егжей-тегжейлі тексеру Паули принципінің дұрыс екендігін сенімді растап берді.

Басқа сөзбен айтқанда атомда (және кезкелген кванттық жүйеде) барлық төрт кванттық сандарының жиыны бірдей болатын екі электрон болуы мүмкін емес.

3. Берілген n мәніне бір-бірінен l, m_l, m_s кванттық сандары өзгеше $2n^2$ күй сәйкес келеді. n кванттық сан мәндері бірдей болатын атомдағы электрондар жиынтығы **электрондық қабат** құрайды. n мәндеріне сәйкес қабаттар былай белгіленеді: K, L, M, ..

Қабаттар l кванттық сан мәндері бойынша электрондық қабыққа бөлінеді. Қабықтағы әртүрлі күйлер m_l және m_s кванттық сан мәндерімен өзгеше болады. Қабықтағы күйлер саны $2(2l+1)$ -ге тең. Қабықтар былай белгіленеді:

~~K L M N O P Q R S T U V W X Y Z~~

мұндағы 1, 2, ... сандары n кванттық сан мәндері, яғни қабықтың тиісті қабатқа (K, L, \dots) жататындығын көрсетеді.

4. Атомдағы электрондардың мүмкін болатын күйлері және олардың қабаттар мен қабықтар бойынша үлестірілуі 3-кестеде көрсетілген, мұнда $m_s = +1/2, -1/2$ белгілеулер орнына көрнекілік үшін \downarrow және \uparrow белгілері алынған. K, L, M, .. қабаттарында мүмкін болатын күйлер саны тиісінше 2, 8, 18, ...-г тең, яғни $2n^2$ болатындығы көрінеді.

Толық толтырылған қабаттар мен қабықтарда $L=0$ және $s=0$, демек $J=0$ болады. Мысалы, 3d-қабық: $m_l = \sum m_l = 0$, және бұл жалғыз мән. Сондықтан $L=0$. Спин де дәл осылай, $s=0$. Демек, $J=0$.

Бұл маңызды нәтиже: атомның L және s кванттық сандарын анықтағанда толған қабаттарды ескермеуге болады.

Электрондардың күйлер бойынша үлестірілуін **электрондық конфигурация** дейді. Бұлар былай белгіленеді: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Бұл атомда екі 1s электрон, екі 2s электрон, алты 2p электрон және бір 3s электрон бар дегенді білдіреді. Бұл Na атомының электрондық конфигурациясы.

3-кесте

Қабат	K					L									M					
Қабық (n, l)	1s	2s	2p			3s	3p			3d										
m_l	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	-2						
m_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
Электрон саны	2	2	6			2	6			10										

Электрондармен толық толтырылған **қабатты** (немес қабықты) **тұйықталған** дейді. Тұйықталған қабаттарда (және қабықтарда) L, S, J үш кванттық санның бәрі нөлге тең. Осындай қабаттардың негізгі термдері 1s_0 болады: He, Be, Ne, Mg және басқа атомдарда.

Әрбір қабықтағы электрондар **эквиваленттік** деп аталады, бұлардың n және l мәндері бірдей болады.

Атомдардың химиялық және бірқатар физикалық қасиеттерінде байқалатын периодтылық сыртқы валенттік электрондардың тәртібімен түсіндіріледі. Осы периодтылық атомдардың электрондық конфигурациясындағы белгілі периодтылықпен, сонымен қатар, сыртқы электрондардың конфигурациясымен байланысты екендігі анықталды.

Алғашғы төрт атом үшін негізгі термді анықтау қиындық туғызбайды - бұл үшін **Паули принципі** жеткілікті. Бірақ енді V үшін анықталмағандық пайда болады: бір p-электронға $l = 1$ және

$s = \frac{1}{2}$ сәйкес келеді, осыдан $J = \frac{3}{2}$ немесе $\frac{1}{2}$, яғни екі күй: $P_{3/2}$

және $p_{1/2}$ болады. Бұлардың қайсысы негізгі болады, оны Хунд ережелері көмегімен ғана шешуге болады.

5. Хунд ережелері. Бұл эквиваленттік электрондар жүйесіне қатысты жартылай эмпирикалық ережелер.

Берілген электрондық конфигурацияның \min энергиясына s спиннің мүмкін болатын ең үлкен мәні бар және осындай s -те мүмкін болатын ең үлкен L мәні бар терм ие болады.

Осы жағдайда J кванттық саны = $\begin{cases} |L - s|, \text{ егер қабықтың} \\ \text{жартысынан кемін} & \text{толтырылса} \\ L + s, \text{ қалған жағдайларда.} \end{cases}$

Осы ережелерді p -қабыққа қолданайық. Мұндағы барлығы $2(2l+1) = 6$ электрон бола алады. Мысалы, $O(z=8)$ оттегі атомын алайық (оның электрондық конфигурациясы $1s^2 2s^2 2p^4$, яғни p -қабық толық толмаған). $m_l = +1, 0$ және -1 болғандықтан, үш ұяшық түрінде кескінделеді.

m_l	+1	0	-1
m_s	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\uparrow

Енді осы ұяшықтарды (күйлерді) электрондармен толтырамыз.

Әрбір электрон үшін $m_s = +1/2$ немесе $m_l = -1/2$

болады. Ұяшықтарды толтыруды \uparrow спиндермен толтырудан бастаймыз (Паули принципіне сәйкес мұндайлар әрбір ұяшықта бірден артық бола алмайды). Спині \downarrow қалған төртінші электронды m_l тақ болатын ұяшыққа орналастыру керек. Мұнымен m_s және m_l -дің тақ мәндері қамтамасыз етіледі:

$$m_s = \sum_i m_{s_i} = 0 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad m_l = \sum_i m_{l_i} = 2 + 0 - 1 = 1.$$

Ал, m_s және m_l -дің тақ мәндері S және L -ге тең, яғни $S=1$ және $L=1$.

Берілген жағдайда қабықтың жартысынан артығы толтырылған, сондықтан Хундтың екінші ережесі бойынша

$$J = L + S = 2$$

болады. Сонымен, берілген конфигурацияның негізгі термі 3P_1 болады.

$V(z=5)$ бор атымында толмаған р-қабықта тек бір электрон бар. Осы жағдайда m_s және m_l -дің тах мәндері $m_s=1/2$ және $m_l=+1$, демек, $L=1$ және $S=1/2$ болады. Қабық жартысынан аз толтырылған, сондықтан $J=|L-S|=1-1/2=1/2$, ал негізгі терм $^2p_{1/2}$ болады.

P^1, p^2, p^3 және p^5 электрондық конфигурациялар үшін m_l ұяшықтар бойынша р электрондардың үлестірулері кестелерде келтірілген, бұлардың әрқайсысына сәйкес m_s және m_l -дің тах мәндері, J мән, негізгі термі анықталған.

Қабаттардағы электрондардың мүмкін болатын ең көп саны

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

Осы айтылғандар негізінде атомдардың қабаттары мен қабықтарындағы электрондардың мүмкін болатын максимум (ең көп) санын анықтайтын кесте құруға болады.

4-кесте

қабат	n	l қабық	0 s	1 p	2 d	3 f	4 g	$2n^2$
K	1		$1s^2$					2
L	2		$2s^2$	$2p^6$				8
M	3		$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$			18
N	4		$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$		32
O	5		$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$	50

6. Электрондық конфигурация атомдардың қабықтары бойынша электрондардың үлестірілуін сипаттайды. Электрондық қабықтардың толтырылуы кванттық сандардың ең кіші мәндерінен басталады, бұлар атомдағы электрон энергиясының ең кіші мәнін анықтайды (ең үлкен байланыс энергиясын). Бір элементтен келесі элементке ауысу ядроның зарядтық санын ойша бірге өсіріп және бір мезгілде атомға бір электронды қосу арқылы жүргізіледі. Осы жағдайда электрондар жүйесінің энергиясы ең аз күйде болуға ұмтылуы Паули принципімен шектеледі. Берілген қабықтағы электрондардың саны мүмкін болатын ең көп санына жеткенде келесі қабықтың толтырылуы басталады және т.т. Электрондық қабықтардың осы аталған толтырылу тәртібі **атомның қабықтық моделін** құрайды. 4-кестеге сәйкес элементтер жүйесінің периодтарындағы атомдар саны 2,8,18,32 болуы тиіс. Бұл периодтағы элементтердің 2,8,8,18,18,32,32 болатын шын санына

сәйкес келмейді. Сәйкес келмеушілік бұрын келтірілген пайымдаулардың өте мінсіз болуымен байланысты. Шынында да, сонда электрондар бір-бірімен әсерлеспейді және әрбір келесі электронды қосу және ядро зарядын өсіру электрондардың ядромен кулондық әсерлесуін өзгертпейді деп ұйғарылған еді. Әрине, осындай ұйғарымдардың жетіспеушілігі болады. Бұл электрондық күйлердің «дұрыс» толтырылу тәртібінен әртүрлі ауытқулардың пайда болуына алып келеді.

Бас кванттық санының мәндері үлкен болмаған жағдайда кванттық саны n күйлер l санының барлық мәндері жағдайында кванттық саны $n+1$ болатын күйлерге қарағанда төмен жатады. Мұнымен энергиясы өсіп отыратын $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$ электрондық күйлердің толтырылу реті анықталады. Бірақ та осы тәртіп d - және f - күйлерге ауысқанда бұзылады. Осының нәтижесінде электрондық күйлер мына тізбек бойынша толтырылады (кесте):

1s	2 электрон
2s, 2p	8 электрон
3s, 3p	8 электрон
4s, 3d, 4p	18 электрон
5s, 4d, 5p	18 электрон
6s, 4f, 5d, 6p	32 электрон.

Сұрақтар

1. Атомда мына кванттық сандары: а) n, ℓ, m_ℓ, m_s ; б) n, ℓ, m_ℓ ; в) n, ℓ ; г) n бірдей болатын қанша электрон болады?
2. Атомдағы электрондардың қандай тобын а) қабат; б) қабық деп атайды? Қабаттағы және қабықтағы электрондардың мүмкін болатын ең көп саны қандай болады?
3. Кванттық саны $n=1, 2, 3, 4, 5$ болатын тұйықталған қабатты атомда қанша электрон толтырып тұрады?
4. Атомның электрондық конфигурациясы деген не? Егер ол белгілі болса, онда қандай қорытындылар жасауға болады?