

XVII Konfiguracje elektronów w atomie. Reguły Hunda.

Energia stanów stacjonarnych atomu wieloelektronowego zależy od n , l , m_l , m_s . W podstawowym stanie energetycznym wszystkie elektrony przyjmują najniższe możliwe poziomy energetyczne. Struktura poziomów energetycznych, a także widm atomowych, wykazuje wyraźne prawidłowości na tle okresowego układu pierwiastków. Atomy pierwiastków należących do tej samej kolumny układu okresowego charakteryzują się takim samym układem poziomów energetycznych i podobną strukturą widma.

Wyjaśnienie tych faktów na gruncie mechaniki kwantowej wymagało wprowadzenia drugiego, obok hipotezy spinu elektronu, postulatu nie wynikającego z równania Schrödingera. Jest nim zasada wykluczania – tak zwany **zakaz Pauliego** (Nagroda Nobla 1945 r). Orzeka ona, że **w atomie żadne dwa elektrony nie mogą mieć tej samej czwórki liczb kwantowych: n , l , m_l , m_s** . Jest ona wyrazem ogólnej zasady fizycznej tożsamości, a więc nierozróżnialności identycznych cząstek elementarnych. To, że cząstki elementarne tego samego rodzaju, np. elektrony w identycznym stanie kwantowym, są nierozróżnialne oznacza, że zamiana ich miejscami nie może zmienić żadnych cech charakterystycznych atomu, a w szczególności jego energii i prawdopodobieństwa wystąpienia określonego stanu, a tym samym funkcji falowej. Z drugiej strony wiadomo, że układy złożone z cząstek elementarnych o spinie połówkowym opisane są funkcją falową antysymetryczną, to znaczy zmieniającą znak przy zamianie miejscami dwóch cząstek. Wynika stąd, że funkcja falowa takiego atomu, który zawierałby dwa elektrony o tych samych czterech liczbach kwantowych musiałaby przy zamianie elektronów miejscami jednocześnie się nie zmienić i zmienić znak, a to oznacza, że jest ona równa zero, a taki stan nie może wystąpić.

Terminem **powłoka elektronowa** będziemy oznaczać **zbiór wszystkich elektronów odpowiadających tej samej liczbie kwantowej głównej n , a różniących się przynajmniej jedną z pozostałych liczb kwantowych**. Poszczególne powłoki elektronowe oznacza się literami K, L, M, N, O, P, Q. Z zakazu Pauliego wynika, że „pojemność” każdej z nich jest ograniczona – $2n^2$ elektronów. **Powłoki całkowicie zapełnione nazywa się powłokami zamkniętymi**. Powłoki o liczbie kwantowej $n > 1$ są złożone z elektronów w rozmaitych stanach: s, p, d, ...

Strukturę powłoki elektronowej atomu określa się podając tak zwaną KONFIGURACJĘ ELEKTRONOWĄ, to znaczy główną liczbę kwantową, następnie symbol literowy elektronu: s, p, d itd., informujący o pobocznej liczbie kwantowej oraz prawy wskaźnik górny pisany tak, jak wykładnik potęgowy, oznaczający liczbę elektronów w danym stanie.

W układzie okresowym elektrony generalnie obsadzają stany po kolei, choć można zauważyć, że w kilku przypadkach następuje wcześniejsze rozpoczęcie obsadzania powłoki n -tej przed zamknięciem $(n-1)$ -ej.

Gazy szlachetne – powłoki zapełnione.

Wodorowce – jeden elektron walencyjny.

Chlorowce – brak jednego elektronu na ostatniej powłoce.

Metale przejściowe i rzadkie – cechy magnetyków – niepełne przedostatnie powłoki (do połowy).

Lantanowce i aktynowce – głęboko ukryte niewypełnione powłoki, ekranowane przez elektrony zewnętrzne.

Uranowce – cechy magnetyczne, ale niepełne powłoki głęboko ukryte, ekranowane.

Przykłady :

$${}_1H - 1s^1$$

$${}_2He - 1s^2$$

$${}_3Li - 1s^2 2s^1$$

$${}_{10}Ne - 1s^2 2s^2 2p^6$$

$${}_{11}Ne - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$${}_{17}Cl - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$$

Pierwiastki grup przejściowych :

3d:

$$Mn - \dots 3p^6 3d^5 4s^2$$

$$Fe - \dots 3p^6 3d^6 4s^2$$

4d:

$$Zr - \dots 4d^2 5s^2$$

$$Nb - \dots 4d^4 5s^1$$

5d:

$$Lu - \dots 5d^1 6s^2$$

4f:

$$Pr - \dots 4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$$

5f:

$$U - \dots 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$$

Na powłoce zamkniętej wypadkowe orbitalne i spinowe momenty pędów elektronów są równe zeru; rozkład ładunków jest doskonale symetryczny (np. gazy szlachetne – trudno je zjonizować, nie tworzą związków chemicznych i atomy nie łączą się w cząsteczki). Elektrony nie wypełnionych powłok wewnętrznych *d* i *f* są odpowiedzialne za własności magnetyczne pierwiastków.

Dla układów wieloelektronowych terminy oznaczamy dużymi literami *S*, *P*, *D*, *F*, *G*
np.

$${}^2D_{3/2}$$

oznacza , że:

$$L = 2$$

(symbol *D*)

$$J = 3/2 \quad (\text{wartość u dołu z prawej strony})$$

$$S = \frac{1}{2}$$

(wartość u góry z lewej strony jest krotnością termu i wynosi $(2S+1)$)

Reguły Hunda

1. **Spośród termów odpowiadających danej konfiguracji elektronowej najmniejszą energię ma term o największej możliwej wartości S oraz o największej wartości L przy takim S .**
2. **Multiptyety utworzone przez elektrony równoważne są regularne (tzn. ze wzrostem J rośnie energia stanu), jeżeli zapelnione jest nie więcej niż połowa podpowłoki; natomiast jeżeli podpowłoka zapelniona jest więcej niż w połowie, wówczas multiptyety są odwrócone (ze wzrostem J energia maleje).**

Dla do połowy zapelnionej podpowłoki najmniejszą energię ma stan $J = |L-S|$; po połowie $J = L + S$.

Rozważmy przykład:

Dwa elektrony typu p . Jeśli term ma minimalną konfigurację, znaleźć stan podstawowy tego układu.

dla p – maksymalnie 6 elektronów; mamy $2 < 6$, więc liczba elektronów $< 50\%$ (stosujemy drugą regułę Hunda)

$$L = l_1 - l_2, \dots, l_1 + l_2$$

$$L = 0, 1, 2$$

$$S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1$$

dla	$L = 0$	1S	3S
	$L = 1$	1P	3P
	$L = 2$	1D	3D

Stosujemy reguły Hunda oraz zakaz Pauli'ego i w rezultacie otrzymujemy:

- z pierwszej reguły Hunda wybieramy stan 3P (maksymalne S)
- z drugiej reguły Hunda wybieramy stan 3P_0 (minimalne J)

Term 3P_0 jest podstawowym dla konfiguracji np^2

np.: ${}_6C$, ${}_{15}Si$, ${}_{32}Ge$