

Глава 5. Многоэлектронный атом. Периодическая система Д.И. Менделеева

5.1 Многоэлектронный атом

Рассмотрим многоэлектронный атом. Для описания взаимодействия в такой системе необходимо учесть не только притяжение электронов к ядру, но и их взаимное отталкивание. В этом случае оператор потенциальной энергии будет иметь следующий вид (в системе СГС):

$$\hat{U} = -\sum_{n=1}^Z \frac{Ze^2}{r_n} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^Z \sum_{m=1}^Z \frac{e^2}{r_{nm}}, \quad (1)$$

где r_n – расстояние от n -го электрона до ядра, $r_{nm} = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|$ – расстояние между электронами n и m . Первый член в (1) описывает притяжение электронов к ядру. Второе член в (1) описывает электростатическое отталкивание электронов между собой.

Для водородоподобного атома терм зависит только от главного квантового числа n и кратность (степень) вырождения – число возможных состояний (орбиталей) с таким n – равна $2n^2$. В случае многоэлектронного атома возникает взаимодействие между электронами, которые находятся на несимметричных орбиталях. Следовательно, *терм должен зависеть от двух квантовых чисел – главного n и орбитального l – E_{nl}* . Орбиталь зависит от четырех квантовых чисел ψ_{nlm_m} . То есть термы во втором электростатическом приближении вырождены, но кратность вырождения меньше, чем в случае одноэлектронного атома. Термы обозначаются с помощью числа n и символа орбитали, соответствующей значению l (см. таблицу 1).

Таблица 1

$n \backslash l$	0	1	2	3	4	5	6	7
	s	p	d	f	g	h	i	k
1	1s							
2	2s	2p						
3	3s	3p	3d					
4	4s	4p	4d	4f				
5	5s	5p	5d	5f	5g			
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h		
7	7s	7p	7d	7f	7g	7h	7i	
8	8s	8p	8d	8f	8g	8h	8i	8k

Зависимость энергии терма от квантовых чисел определяется следующим правилом: *E_{nl} растет с ростом $(n + l)$, причем если $(n + l)$ одинаковы, то энергия больше у терма с большим n* . В таблице 2 термы расположены в порядке возрастания энергии.

Таблица 2

$n + l =$	1	2	3	4	5	6	7	8
	1s	2s	2p 3s	3p 4s	3d 4p 5s	4d 5p 6s	4f 5d 6p 7s	5f 6d 7p 8s

Рассмотрим **структурные единицы атома**:

1) Основной структурной единицей атома является *орбиталь* ψ_{nlm_s} , которая характеризуется определенными значениями всех четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

2) Электроны с одинаковыми значениями n, l, m_l образуют *ячейку*.

3) Совокупность электронов с одинаковыми значениями n, l называется *подоболочкой*.

4) Электроны с одинаковым значением главного квантового числа n образуют *оболочку*.

Иногда оболочки называют слоями, а подоболочки – оболочками, поэтому надо быть внимательным к принятой терминологии.

Различные оболочки атома обозначают символами K, L, M, N, O, \dots по схеме, указанной в таблице 3

Таблица 3

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5
Оболочка	K	L	M	N	O

В многоэлектронном атоме электроны не могут находиться в произвольных состояниях – то есть заполнять произвольные орбитали. Существуют определенные ограничения на значения квантовых чисел, определяющих состояние электрона в многоэлектронном атоме.

Рассмотрим **правила заполнения электронами орбиталей многоэлектронных атомов**:

1) *Принцип минимума энергии*. В основном состоянии многоэлектронного атома электроны стремятся занять состояния с *наименьшей* энергией.

2) *Принцип Паули*. В одном квантовом состоянии может находиться только один электрон. Применительно к многоэлектронному атому это означает, что на одной орбитали ψ_{nlm_s} находится не более одного электрона.

Существуют еще *правила Хунда*, но мы их разберем позже, после изучения взаимодействия магнитных моментов в атоме.

Рассмотрим структурные единицы атома с точки зрения принципа Паули:

1) *Орбиталь* характеризуется определенными значениями всех четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s . Следовательно, на орбитали может находиться только один электрон.

2) *Ячейка* состоит из двух электронов с противоположным направлением спина (то есть разными значениями квантового числа $m_s = \pm 1/2$).

3) *Подоболочка* с определенными числами n и l содержит $(2l + 1)$ ячеек или $2(2l + 1)$ электронов.

4) В оболочке с квантовым числом n содержится n подоболочек, $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$ ячеек и $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2$ электронов.

В таблице 4 указаны число электронов с данными n и l и общее число электронов на оболочке.

Таблица 4

Оболочка	n	Максимальное число электронов в состояниях					Всего электронов в оболочке
		s	p	d	f	g	
K	1	2					2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

Если на подоболочке или оболочке находится максимальное количество электронов, то такая подоболочка (оболочка) называется *заполненной*.

Формула заполнения электронами орбиталей атома называется *электронной конфигурацией*. Она обычно записывается символически следующим образом. Сначала указывают главное квантовое число, затем символ состояния по орбитальному числу (s, p, d, \dots) и в виде степени у этого символа – число электронов в данном состоянии. Например, $1s^2$ указывает два электрона в s -состоянии ($l = 0$) с главным квантовым числом $n = 1$; $3p^5$ – пять электронов в p -состоянии ($l = 1$) с $n = 3$ и т.д. Любая электронная конфигурация может быть записана с помощью этого правила. Например, $1s^2 2s^2 2p^4$ показывает, что атом имеет 2 электрона в s -состоянии с $n = 1$, 2 электрона в s -состоянии с $n = 2$, 4 электрона в p -состоянии с $n = 2$. Это электронная конфигурация атома кислорода. Аналогично записываются электронные конфигурации других атомов.

5.2 Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Химические свойства элементов определяются внешними электронами. Поскольку при заполнении очередной оболочки повторяется порядок заполнения предыдущей оболочки, химические свойства элементов от оболочки к оболочке меняются периодически: заполнение каждой оболочки начинается со щелочного металла и заканчивается благородным газом. Из таблицы 4 видно, что число элементов в последовательных периодах идеальной схемы заполнения оболочек должно быть 2, 8, 18, 32, 50. В действительности в периодической системе Менделеева число элементов в последовательных периодах равно 2, 8, 18, 18. Таким образом, построение реальной системы элементов отличается от идеальной схемы заполнения оболочек.

Причина различия между реальной и идеальной схемами состоит в том, что в идеальной схеме не учитывается взаимодействие между электронами и отклонение поля от кулоновского. В начале системы, когда число электронов невелико, квантовые числа малы, энергия взаимодействия электронов много меньше промежутка между уровнями энергии. Следовательно, взаимодействием можно пренебречь. В этом случае заполнение электронных состояний происходит в соответствии с идеальной схемой.

Рассмотрим заполнение оболочек для начальных элементов от водорода до аргона. У водорода имеется всего один электрон, который находится в состоянии с минимальной энергией $1s$. Добавление еще одного электрона для гелия He дает конфигурацию $1s^2$. Заполнение первой оболочки заканчивается на гелии He . Литий Li образуется добавлением к гелию электрона в состоянии $2s$. В состоянии s -состоянии может находиться 2 электрона, в p -состоянии – 6 электронов. Заполнение второй оболочки заканчивается на неоне Ne . Третий период начинается с натрия, конфигурация которого обозначена как $[Ne]3s$. Это означает, что электронная конфигурация натрия получена из конфигурации неона Ne добавлением одного $3s$ электрона. В таблице 5 приведены соответствующие электронные конфигурации

Таблица 5

Элемент	Электронная конфигурация	Элемент	Электронная конфигурация	Элемент	Электронная конфигурация
H	$1s$	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	Al	$[Ne]3s^2 3p$
He	$1s^2$	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	Si	$[Ne]3s^2 3p^2$
Li	$1s^2 2s$	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	P	$[Ne]3s^2 3p^3$
Be	$1s^2 2s^2$	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	S	$[Ne]3s^2 3p^4$
B	$1s^2 2s^2 2p$	Na	$[Ne]3s$	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	Mg	$[Ne]3s^2$	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$

Далее начинаются отличия от идеальной схемы заполнения электронных оболочек. Так для калия K энергетически более выгодно заполнить $4s$ состояние, а не $3d$. Иногда оказывается более выгодным перебросить электрон из $4s$ -состояния в $3d$ -состояние. У никеля Ni получается такая конфигурация: $(Ni) = (KL)3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, где символ (KL) означает полностью заполненные K - и L -оболочки. У следующего далее за никелем элемента меди Cu добавляется один электрон, при этом энергетически более выгодным является перераспределение электронов, в результате которого $3d$ -состояние оказывается полностью заполненным, а в $4s$ -состоянии остается один электрон $(Cu) = (KLM)4s$. У лантана дополнительный электрон добавляется на внутреннюю оболочку в $5d$ -состоянии, а у следующих за ним 14 элементов заполняется $4f$ -состояние. Так как электроны в $4f$ -состоянии являются внутренними (более внешние оболочки уже заполнены), то это заполнение $4f$ -состояния не изменяет химических свойств этих элементов. Поэтому все эти 14 элементов имеют очень близкие химические свойства и помещаются в одну клетку в периодической системе элементов. Аналогичная ситуация повторяется после актиния.

Идеальную схему заполнения электронных оболочек и отличия от нее можно получить с помощью квантовой механики, если учесть соответствующие взаимодействия между ядром атома и электронами. Квантовая механика удовлетворительно объясняет все основные закономерности периодической системы элементов Д.И. Менделеева.