

Лекция 13. Многоэлектронный атом. Периодическая система Д.И. Менделеева

1 Многоэлектронный атом

Рассмотрим многоэлектронный атом. Для описания взаимодействия в такой системе необходимо использовать второе электростатическое приближение. В этом приближении оператор потенциальной энергии имеет 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.

В первом электростатическом приближении терм зависит только от главного квантового числа n и кратность (степень) вырождения – число возможных состояний (орбиталей) с таким n – равна $2n^2$. Во втором электростатическом приближении возникает взаимодействие между электронами, которые находятся на несимметричных орбиталях. Следовательно, в этом приближении терм зависит от двух квантовых чисел – главного n и орбитального l – E_{nl} . Орбиталь зависит от четырех квантовых чисел ψ_{nlm_s} . 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 s	1 p	2 d	3 f	4 g	5 h	6 i	7 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* $\psi_{nlm_l m_s}$, 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 $\psi_{nlm_l m_s}$ находится не более одного электрона.

3) *Правила Хунда*. Спин частично заполненной подоболочки максимален. То есть сначала заполняются состояния с различными значениями квантового числа m_l ($m_l = -l, \dots, l$) при одинаковом значении проекции спина (например, при $m_s = 1/2$); после того как все $2l + 1$ состояний по квантовому числу m_l оказываются заполненными электронами с одинаковой проекцией спина, начинается их заполнение электронами с противоположной проекцией ($m_s = -1/2$).

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.

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 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 объясняется все основные закономерности периодической системы элементов Д.И. Менделеева.