Раздел 4 Строение и спектры многоэлектронных атомов

Лекция 12 Классификация состояний электронов в сложном атоме в одноэлектронном приближении

1 Характеристика состояний электрона в атоме с помощью квантовых чисел
2 Электронные оболочки, электронные слои атома
3 Принцип Паули и заполнение электронных оболочек и слоев
4 Периодическая система элементов
5 Нормальные и возбужденные электронные конфигурации атома

В лекции 10 для стационарных состояний электрона в одноэлектронном атоме были найдены волновые функции $\Psi = \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$, параметрически зависящие от трех квантовых чисел n, l, m_l. С учетом спиновых свойств электрона (смотри лекцию 11), при описании его состояния в атоме к этим квантовым числам необходимо добавить число m_s характеризующее проекцию спинового момента, а к аргументам волновой функции – спиновую переменную σ.

Таким образом, в квантовой механике состояние электрона в поле ядра характеризуется четырьмя квантовыми числами**:** *главным* ($n =$ 1, 2, 3, …), *орбитальным* ($l =$ 0, 1, 2, …, $n-1$), *магнитным* ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, ..., \pm l$) и *спиновым* ($m_s = \pm 1/2$), а функция, полностью описывающая стационарные состояния электрона в атоме имеет вид $\Psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi, \sigma)$. Такая волновая функция называется *атомной спин-орбиталью* (а функция $\Psi = \Psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi)$ – *атомной орбиталью*).

Совокупность атомных спин-орбиталей (квантовых состояний), соответствующих определенному значению главного квантового числа n, образует так называемый *электронный слой,* который обозначается прописной буквой латинского алфавита (начиная с К) или цифрой (таблица 12.1).

Таблица 12.1 – Обозначения электронных слоев атома

Главное квантовое число, n	1	2	3	4	5	…
Обозначение слоя	K	L	M	N	O	…

Совокупность атомных спин-орбиталей, соответствующих определенным значениям главного n и орбитального l квантовых чисел, называют *электронной оболочкой*. Обозначения оболочек приведены в таблице 12.2.

Таблица 12.2 – Обозначения электронных оболочек атома

Орбитальное квантовое число, l	0	1	2	3	4	…
Обозначение оболочки	ns	np	nd	nf	ng	…

Обозначения *s*-, *p*-, *d*- и *f*-оболочек сложились исторически и соответствуют первым литерам в словах sharp – резкая, principal – главная, diffuse – диффузная, fundamental – фундаментальная, обозначающих названия серий в оптических спектрах атомов щелочных металлов (смотри лекцию 14). Обозначения последующих оболочек (*g, h, i, k, ...*) соответствуют латинскому алфавиту, при этом буква j не используется.

Число N_l состояний, формирующих электронную оболочку с заданными значениями n и l, можно подсчитать по формуле

$$N_l = 2(2l+1), \tag{12.1}$$

так как число различных квантовых состояний при конкретных значениях n и l определяется количеством возможных значений чисел m_l и m_s. Количество различных значений числа m_l при заданном значении l составляет $2l+1$ (l положительных, l отрицательных и одно, равное нулю). Так как при каждом значении m_l возможны два значения m_s, то число квантовых состояний удваивается, то есть имеем $N_l = 2(2l+1)$ различных квантовых состояний.

Рассуждая аналогично, можно определить количество квантовых состояний N_n, формирующих электронный слой:

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 . \tag{12.2}$$

В лекции 9 на примере водородоподобного атома показано, что в отсутствие внешних электрического и магнитного полей в нерелятивистском приближении энергия электрона в простом (одноэлектронном) атоме зависит только от главного квантового числа n. Это означает, что при заданном значении числа n атому соответствует определенное значение энергии (n-й энергетический уровень). Оно относится к совокупности $g_n = 2n^2$ квантовых состояний (атомных спин-орбиталей). Такой энергетический уровень называют *вырожденным,* а g_n – *кратностью вырождения* n-го уровня.

При рассмотрении многоэлектронного атома воспользуемся одноэлектронным приближением[1]. В этом приближении остается правомочным описание состояний каждого электрона в атоме с помощью квантовых чисел n, l, m_l, m_s.

На основе спектральных исследований был сделан вывод о том, что в многоэлектронных атомах энергия каждого из электронов зависит не только от главного квантового числа n, но и от орбитального квантового числа l, то есть происходит снятие вырождения по l. Этот факт объясняется тем, что «электронные облака» (распределения плотности вероятности) при различных значениях l отличаются по форме, и поэтому проникают к ядру в большей или меньшей степени. На энергии электрона в кулоновском поле это не сказывается, что является специфическим свойством такого поля. Однако при наличии других электронов (то есть в многоэлектронном атоме) каждый электрон движется в поле, которое не является кулоновским, но приближенно его можно считать сферически симметричным. В таком поле вырождение по l снимается, так как разным по форме электронным облакам при одинаковом значении n соответствует разная энергия. Таким образом, снятие вырождения по квантовому числу l в многоэлектронных атомах является следствием взаимодействия между электронами.

При рассмотрении электронной структуры сложного (многоэлектронного) атома важнейшим моментом является вопрос о порядке следования значений энергии электрона при увеличении чисел n и l. Здесь проявляются следующие закономерности:

- при заданном значении l энергия увеличивается с ростом n (как у водорода);
- при заданном значении n энергия увеличивается с ростом l (в отличие от водорода);
- влияние l на энергию электрона, как правило, слабее влияния n;
- влияние l значительно слабее влияния n для высоковозбужденных состояний и для электронов, находящихся близко к ядру в атомах с большим Z;
- влияние l на энергию электрона сравнимо с влиянием n для основного и близких к нему возбужденных состояний внешних электронов любого (кроме водорода) атома.

Содержащиеся в каждом атоме электроны распределены по *одноэлектронным состояниям* в соответствии с **принципом Паули**: *в*

---

[1] Одноэлектронное приближение - приближенный метод нахождения волновых функций и энергетических состояний квантовой системы со многими электронами. В основе одноэлектронного приближения лежит предположение, что квантовую систему можно описать как систему отдельных электронов, движущихся в усредненном потенциальном поле, которое учитывает взаимодействие как с ядрами атомов, так и с другими электронами.

каждом таком квантовом состоянии (то есть на спин-орбитали) не может быть более одного электрона.

В соответствии с принципом Паули в электронной оболочке с заданными значениями n и l может находиться не более $2(2l+1)$ электронов, а в слое с заданным n – не более $2n^2$ электронов.

Порядок следования одноэлектронных энергий в *данном* атоме необходимо отличать от порядка присоединения электронов при переходе от атома с атомным номером[2] Z к атому, атомный номер которого $Z+1$. Именно этот порядок непосредственно связан с периодичностью физико-химических свойств элементов, отраженной в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, которую можно обосновать, рассматривая электронное строение атомов.

Атомы химических элементов, включенных в одну группу, имеют схожее строение внешних электронных оболочек. В каждом периоде атомы располагаются в порядке возрастания атомного номера Z. Свойства атомов при переходе от элемента к элементу в пределах периода систематически изменяются (смотри периодическую таблицу элементов).

При дополнении электронной оболочки каждым последующим электроном значение энергии получаемой при этом атомной системы должно быть минимальным среди значений энергии, которые соответствуют всем возможным для такой системы вариантам распределения электронов по слоям и оболочкам.

Это утверждение относится к определению *основных состояний* атомов.

При рассмотрении порядка заполнения оболочек электронами при последовательном увеличении атомного номера Z полезно знать эмпирическое правило, предложенное в 1936 г. немецким физиком Э. Маделунгом и заново сформулированное советским ученым В.М. Клечковским в 1951 г.

В соответствии с **правилом Маделунга – Клечковского** *при переходе от атома с атомным номером Z к атому с атомным номером $Z+1$ заполнение внешних оболочек электронами происходит в порядке возрастания суммы $n+l$, при этом состояния с одинаковым значением этой суммы заполняются, как правило, в порядке возрастания n*.

Данное правило в основном соответствует принципу минимальности энергии атомной системы и реальному порядку расположения элементов в периодической системе элементов (таблица 12.3). Однако в отдельных случаях имеют место отступления от такого порядка заполнения электронных оболочек. Например, при переходе от атома никеля ($Z = 28$) к

---

[2] Атомный номер Z (синонимы: зарядовое число атомного ядра, атомное число, порядковый номер химического элемента) – количество протонов в атомном ядре. Зарядовое число равно заряду ядра в единицах элементарного заряда и одновременно равно порядковому номеру соответствующего химического элемента в таблице Менделеева.

атому меди (Z = 29) *3d*-оболочка полностью заполнена электронами, а *4s*-оболочка остается недостроенной.

Таблица 12.3 – Порядок заполнения электронных оболочек при увеличении порядкового номера элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева

	Состояние электрона									
nl	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$	…
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	…
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	…
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	...

В таблице 12.3 видно, что в пределах от $1s$- до $3p$-состояния заполнение оболочек идет в порядке роста n, а затем эта последовательность состояний нарушается: состояние $4s$ оказывается энергетически более выгодным, чем состояние $3d$. Аналогично взаимное расположение любых ns- и $(n-1)d$-состояний.

Каждый период в системе элементов начинается с элемента, в атоме которого в недостроенной оболочке содержится один электрон, и заканчивается элементом, в атоме которого все электронные оболочки полностью заполнены.

Таким образом, заполнение электронных оболочек в атомах при переходе от элемента к элементу в порядке их расположения в периодической системе элементов происходит в соответствии с *принципом Паули* и *принципом минимальности энергии* атомной системы.

Электронная структура атома может быть компактно представлена в виде символической записи, называемой *электронной конфигурацией.* Записывая электронную конфигурацию, электронные оболочки располагают в порядке возрастания их энергии, а число электронов в них указывают в верхнем индексе справа от символа оболочки. Например, электронная конфигурация атома натрия ($Z = 11$) в нормальном состоянии имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Электроны полностью заполненных внутренних оболочек ($1s^2 2s^2 2p^6$ – для Na) совместно с ядром образуют остов, в поле которого движется внешний ($3s^1$) электрон. Электроны внешних оболочек, называются *валентными* или *оптическими*, так как именно их состояниями определяются и химические свойства, и структура оптических (но не рентгеновских) спектров атомов.

При поглощении энергии извне (например, энергии внешнего электромагнитного излучения) атом переходит в состояние с большей энергией (в возбужденное состояние). На структурном уровне это означает, что один или несколько оптических электронов переходят в

более высокоэнергетическое состояние. Образовавшаяся при этом электронная структура атома описывается электронной конфигурацией возбужденного состояния. Например, если в результате возбуждения оптический электрон в атоме натрия перешел из $3s$- в $4p$-состояние, то электронная конфигурация возбужденного состояния натрия примет вид $1s^2 2s^2 2p^6 4p^1$.

Задачи по теме лекции 12