

## СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

**8.Тема:** Многоэлектронные атомы. Самосогласованное поле. Принцип Паули. Порядок заполнения электронных слоев и оболочек. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева.

### 8.1. Многоэлектронные атомы. Принцип Паули

Квантовая механика дает удовлетворительное описание свойств простейшего атома – атома водорода. В этом случае возможно строгое решение уравнения Шредингера. Значительно сложнее обстоит дело для многоэлектронных атомов. Потенциальная энергия каждого электрона в многоэлектронном атоме складывается из энергии притяжения его к

ядру  $U_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$  ( $Ze$ - заряд ядра) и энергии отталкивания между электронами

$U_{ik} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}}$ , где  $r_{ik}$  – расстояние между  $i$ -м и  $k$ -м электронами.

Наличие вторых компонент не позволяет получить точного решения уравнения Шредингера, поэтому прибегают к приближенным методам решения, например методу **самосогласованного поля**.

Метод самосогласованного поля Хартри - Фока широко используется при исследовании атомов и молекул. Он основан на допущении, что вместо учета взаимодействия данного электрона с каждым из остальных электронов атома можно считать, что движение электрона происходит в электрическом поле некоторого усредненного распределения зарядов всех остальных электронов. Для атомов вводится допущение, что это электрическое поле обладает широкой симметрией и усреднение производится по волновой функции стационарного состояния. Расчет проводится для каждого электрона. Путем повторных расчетов с последовательным приближением этим методом удастся получить набор атомных орбиталей, практически самосогласованных между собой.

Метод самосогласованного поля Хартри - Фока (или какое-либо его обобщение) чаще всего используется в численных квантовохимических расчетах. Современные компьютеры сравнительно легко позволяют проводить полные хартри-фоковские расчеты для атомов, несколько большие трудности возникают при расчетах молекул, представляющих интерес с химической точки зрения. Однако в любом случае результаты оказываются не вполне удовлетворительными из-за ограничений, присущих волновым функциям, полученным в приближении независимых частиц, - такие волновые функции конструируются как произведения одноэлектронных функций. Для повышения точности результатов приходится применять другие методы, однако это всегда приводит к значительным вычислительным усложнениям.

В многоэлектронном атоме состояние каждого электрона, как и в атоме водорода, характеризуется 4 квантовыми числами. Однако наличие взаимодействия между электронами в многоэлектронном атоме приводит к тому, что вырождение уровней энергии, характерное для атома водорода, у них снимается и каждому состоянию соответствует свое значение энергии.

Приближенное решение УШ для многоэлектронного атома позволяет определить энергетические уровни, на которых могут размещаться электроны атома. Если бы электроны были классическими частицами, то при абсолютном нуле все они разместились бы на самом низком энергетическом уровне, а все другие возможные уровни были бы свободны. Однако оказывается, что распределение электронов по состояниям управляется принципом Паули (1924 г.), установленном на обобщении экспериментального материала.

**Принцип Паули утверждает, что в каждом состоянии, характеризуемом четверкой квантовых чисел ( $n, \ell, m, m_s$ ) может находиться не более одного электрона.**

По мере увеличения положительного заряда ядра при переходе от одного химического элемента к другому увеличивается число электронов, образующих оболочку атома. Каждый вновь присоединяемый электрон стремится занять состояние с наименьшей энергией. Однако если это состояние уже занято, то оно недоступно согласно принципу Паули, и электронам приходится размещаться в других состояниях.

**Совокупность электронов, находящихся во всех возможных состояниях с одинаковым значением главного квантового числа, будем называть электронными слоями (или оболочками). Электронные слои принято обозначать буквами K, L, M, N, O, P и т.д. Будем называть слой заполненным, если все состояния, входящие в него, реализованы в атоме.**

**Задание.** Покажите, что согласно принципу Паули, максимальное число электронов, находящихся в состояниях с одинаковым значением главного квантового числа, будет равно  $2n^2$ .

Таблица.

Распределение электронов по состояниям в многоэлектронных атомах

n	слой	Максимальное количество электронов в состояниях				Максимальное число электронов в слое
		s	p	d	f	
1	K					
2	L					
3	M					
4	N					

**Задание.** Заполните таблицу в соответствии с принципом Паули.

Принцип Паули сыграл выдающуюся роль в развитии современной атомной и ядерной физики. С помощью принципа Паули удалось теоретически обосновать периодическую систему элементов Д.И.Менделеева. Без принципа Паули невозможно было бы создание квантовой статистики и современной теории твердых тел.

### **8.2. Периодическая система Менделеева**

Вследствие действия принципа Паули электронная оболочка атомов имеет слоистую структуру. Химические свойства элементов и ряд их физических свойств объясняются поведением внешних, валентных электронов их атомов. По этой причине периодичность свойств химических элементов должна быть связана с определенной периодичностью в расположении электронов в атомах различных элементов.

Теория периодической системы основывается на следующих положениях:

1. порядковый номер химического элемента (ХЭ) равен общему числу электронов в атоме данного ХЭ;
2. состояние электронов в атоме определяется набором квантовых чисел;
3. заполнение электронами энергетических состояний в атоме должно происходить в соответствии с принципом Паули.

В соответствии с этими положениями, периодическая система ХЭ должна удовлетворять следующим требованиям:

1. число электронов в каждом слое должно соответствовать числу элементов в периоде;
2. каждый период оканчивается ХЭ, у которого полностью укомплектован соответствующий электронный слой. Электронная оболочка такого атома обладает сферической симметрией и весьма устойчива, поэтому такой атом не должен проявлять склонность отдавать или приобретать дополнительные электроны и в химическом отношении должен быть инертным.
3. Началом каждого периода служит ХЭ, у которого начинается комплектование нового электронного слоя. Т.к. сферически симметричные электронные облака укомплектованных внутренних оболочек атома предельно компенсируют заряд ядра, то связь вновь присоединенного электрона с ядром будет относительно слабой, поэтому в начале каждого периода должен стоять типичный металл.

Таким образом, *квантовая механика* позволила понять природу периодического закона Д.И.Менделеева. Она показала, что периодичность свойств ХЭ обусловлена повторяемостью строения внешних электронных слоев атома при непрерывном росте их порядкового номера в таблице Менделеева.

#### **Контрольные вопросы.**

1. Результаты решения УШ для атома водорода.
2. Физический смысл квантовых чисел в современной квантовой теории.
3. Кратность вырождения энергетических уровней в атоме водорода.
4. Принцип Паули и заполнение электронных оболочек многоэлектронных атомов.
5. Принципы построения периодической системы элементов Д.И.Менделеева.

#### **Дополнительные материалы:**

Раздел 1: Атомные орбитали.

Раздел 2. Многоэлектронные атомы.

**Учебное пособие:** Акинфиев Н.Н. Строение вещества. Москва, 2004. С.12-32.