

# АТОМНЫЕ СИСТЕМЫ СО МНОГИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

## **Принцип неразличимости тождественных частиц.**

Классическая механика оперирует индивидуализированными объектами (частицами). Даже если свойства двух частиц полностью совпадают, наблюдатель всегда имеет возможность различить их по положению в пространстве. Проследив траектории частиц, наблюдатель, в последующие моменты времени, может определить положение любой из них. Поэтому классическая механика систем, состоящих из одинаковых частиц, и классическая механика для систем, состоящих из различающихся частиц, принципиально не различаются.

Квантово-механические системы, состоящие из одинаковых частиц, обладают уникальными, не имеющими аналогов в классической механике свойствами. Однотипные микрочастицы лишены индивидуальных особенностей. Характеристики, например, электрона, такие как масса, заряд, спин неизменны для всех представителей этого класса частиц. Такие частицы называют *тождественными*.

В квантовой механике состояние системы определяется волновой функцией, имеющей вероятностный характер. Понятие траектории для микрочастиц отсутствует. Если волновые функции двух электронов перекрываются, то пропадает принципиальная возможность различить эти тождественные частицы. Если поменять местами электроны, то экспериментально различить состояния системы невозможно. Когда два состояния неразличимы, то это одно и то же состояние.

Обобщая вышесказанное, сформулируем принцип неразличимости тождественных частиц:

- *в системе тождественных частиц реализуются только такие состояния, которые не меняются при перестановке двух любых частиц*

Этот принцип носит фундаментальный характер, он не следует из других положений квантовой механики, а подтверждается всей совокупностью экспериментальных фактов.

## **Фермионы и бозоны.**

Рассмотрим систему из двух частиц. Волновая функция  $\psi(q_1, q_2)$  такой системы должна удовлетворять принципу неразличимости тождественных частиц. Под  $q_1$  и  $q_2$  будем понимать совокупность пространственных и спиновых координат первой и второй частицы. Зависимость волновой функции от времени можно опустить.

Согласно принципу неразличимости тождественных частиц при перестановке частиц не должна измениться плотность вероятности

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2,$$

отсюда следует две возможности:

- волновая функция симметрична  $\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$ ;
- волновая функция антисимметрична  $\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1)$ .

Полученный результат справедлив для системы состоящей из любого количества частиц. Кроме того, характер симметрии волновой функции не меняется с течением времени. Другими словами, характер симметрии присущ определенным типам частиц.

Частицы, волновая функция которых симметрична, называются бозе-частицами или просто **бозонами**. Частицы, волновая функция которых антисимметрична, называются ферми-частицами или **фермионами**. Установлено, что вид симметрии волновой функции определяется спином частицы.

К бозонам относятся частицы с нулевым или целым спином: фотоны,  $K$  – мезоны и др. К фермионам относятся частицы полужелым спином: электроны, протоны, нейтроны и др. Симметрия волновой функции сложные системы, таких, например, как атом, также определяется суммарным спином всех составляющих систему элементарных частиц.

### **Принцип (запрет) Паули.**

Рассмотрим систему не взаимодействующих частиц, не обладающих спином. Для простоты ограничимся двумя частицами. Каждая частица в отдельности может находиться в различных стационарных состояниях, волновые функции которых запишем, как  $\psi_1, \psi_2, \dots$ . Решение уравнения Шредингера для системы в целом является решением с разделяющимися переменными. Волновая функция будет выражаться суммой произведений вида  $\psi_n(x_1) \cdot \psi_m(x_2)$ , со всеми возможными перестановками индексов  $n$  и  $m$ .

Конкретизируем тип частиц. Рассмотрим фермиона (электроны). Заменяем набор пространственных координат  $x_1$  и  $x_2$  совокупностью пространственных и спиновых координат  $q_1$  и  $q_2$ . Переставляя электроны, в силу их тождественности получим, что функция  $\psi_n(x_2) \cdot \psi_m(x_1)$  также является решением. Функции вида  $\psi_n(x_1) \cdot \psi_m(x_2)$  и  $\psi_n(x_2) \cdot \psi_m(x_1)$  антисимметричны, однако, из них можно составить линейную комбинацию являющуюся таковой

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n(x_1) \cdot \psi_m(x_2) - \psi_n(x_2) \cdot \psi_m(x_1)).$$

Предположим, что два фермиона находятся в одном и том же состоянии. Это предположение означает, что  $n=m$ , однако тогда получаем, что  $\psi \equiv 0$ , что не соответствует никакому физическому состоянию. Следовательно, предположение о том, что два фермиона могут находиться в одном состоянии неверно.

Данный вывод обобщается на систему из произвольного числа фермионов и называется принципом или запретом Паули:

- ***в системе тождественных фермионов не может быть двух (или более) частиц находящихся в одном и том же состоянии.***

В первоначальной формулировке принцип Паули звучал так, в атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми четверками квантовых чисел

Состояние электрона в атоме однозначно определяется четырьмя квантовыми числами, при этом: главное  $n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), орбитальное  $l$  ( $l = 0, 1, \dots, n-1$ ), магнитное  $m_l$  ( $m_l = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, +l$ ), магнитное спиновое  $m_s$  ( $m_s = -1/2, +1/2$ ).

Совокупность электронов многоэлектронного атома имеющих одно и тоже главное квантовое число называется электронным слоем. Слои обозначаются прописными буквами латинского алфавита  $K, L, M, \dots$

Электронные слои подразделяются на оболочки. Каждую оболочку в слое составляет электрон со своим значением орбитального квантового числа. Электроны в оболочке различаются значением магнитного и магнитного спинового чисел. Оболочки обозначаются строчными символами латинского алфавита:  $s$ , при  $l=0$ ,  $p$  при  $l=1$ ,  $d$  при  $l=2, \dots$

Максимальное число электронов в электронном слое легко подсчитать, суммируя арифметическую прогрессию

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

В таблице приведено распределение электронов по слоям и оболочкам соответствующее принципу Паули.

Таблица 1

Главное квантовое число $n$	Слово	Число электронов в состоянии					Максимальное число электронов
		Подоболочка					
		$s$	$p$	$d$	$f$	$g$	
		$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	
1	K	2					2
2	L	2	6				8
3	M	2	6	10			18
4	N	2	6	10	14		32
5	O	2	6	10	14	18	50

Принятая форма записи электронной конфигурации атома имеет  $1s^2, 1s^2 2s^2 2p^1, \dots$ . Запись  $1s^2$  означает, что в состоянии  $n=1, l=0$  находится два электрона. Запись  $1s^2 2s^2 2p^1$  – в состоянии  $n=1, l=0$  находится два электрона, в состоянии  $n=2, l=0$  – два электрона, в состоянии  $n=2, l=1$  – один электрон.

## Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Периодичность таблицы химических элементов (Таблица 2) объяснена Бором на основе созданной им теории атомов.

Таблица 2

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	----	VIIIB	----	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VI A	VII A	VIIIA
<b>Период</b>	1																	2
<b>1</b>	H																	He
<b>2</b>	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
<b>3</b>	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
<b>4</b>	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
<b>5</b>	37	38	39	40	41	42	(43)	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
<b>6</b>	55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	(85)	86
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
<b>7</b>	(87)	88	**	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	(Uus)	Uuo
<b>Лантаноиды *</b>			57	58	59	60	(61)	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
<b>Актиноиды **</b>			89	90	91	92	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)	(101)	(102)	(103)	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Химические семейства элементов периодической таблицы

Щелочные металлы	Щелочноземельные металлы	Лантаноиды	Актиноиды	Переходные металлы
Лёгкие металлы	Полуметаллы	Неметаллы	Галогены	Инертные газы

В основу систематики положен заряд ядра  $Z$ , выражающийся целым числом. Зарядовое число одновременно является и порядковым номером элемента. Заряд электронов окружающих ядро равен заряду ядра. Строение электронных оболочек и их заселенность определяет свойство элемента. Заселение оболочек осуществляется на основе принципа Паули. Химические свойства определяются наружными электронами. В естественном состоянии встречаются 90 химических элементов. Наибольший атомный вес у урана U.

Каждый последующий элемент получается добавлением одного протона к ядру и одного го электрона в оболочку. Выбор вновь получаемой электронной конфигурации из множества допустимых определяется требованием минимума ее энергии по сравнению с остальными.

Полагается, что электроны в атоме не взаимодействуют. Состояние отдельного электрона полностью определяется набором из четырех квантовых чисел.

Первые 18 элементов периодической таблицы от водорода ( $Z=1$ ) до аргона ( $Z=18$ ) получаются последовательным заполнением оболочек  $s$  и  $p$  слоев  $K, L, M$  в соответствии с последовательностью прописанной в Таблица 1.

Для калия ( $Z=19$ ) можно было бы ожидать, что очередной электрон займет  $3d$  состояние в  $M$  оболочке. Однако химические и оптические свойства калия указывают на то, что он имеет внешний электрон в  $s$  состоянии. Последовательность, прописанная в Таблица 1, нарушается.

Нарушение идеальности заполнения слоев объясняется большим значением орбитального квантового числа электронов на  $d$  и  $f$  оболочках. Наряду с энергией электрического взаимодействия необходимо учитывать “центробежную” энергию электронов с большими значениями орбитальных квантовых чисел. Энергия электрона в состоянии с  $n=4, l=0$  меньше чем в состоянии с  $n=3, l=2$ . Действительный порядок заполнения приведен в Таблица 3.

Каждый период начинается со щелочного металла, химическая активность которых объясняется тем, что их последний электрон находится в  $s$  состоянии. Атомы инертных газов завершают каждый период. Состояния  $s$  и  $p$  наружных оболочек этих атомов полностью заполнены.

Таблица 3

### Электронные конфигурации химических элементов

Период	Элемент			Электронная конфигурация	Комментарий
1	1	H	водород	$1s^1$	Первый период системы. Заполняется слой $K$ , состоящий из оболочки $s$ . Содержит два элемента H и инертный газ He.
	2	He	Гелий	$1s^2$	
2	3	Li	литий	$2s^1$	Второй (короткий) период системы. Заполняется слой $L$ . Последовательно $s$ , а затем $p$ оболочки. Первый элемент щелочной металл Li, последний – инертный газ Ne. Всего восемь элементов.
	4	Be	бериллий	$2s^2$	
	5	B	бор	$2s^2 2p^1$	
	6	C	углерод	$2s^2 2p^2$	
	7	N	азот	$2s^2 2p^3$	
	8	O	кислород	$2s^2 2p^4$	
	9	F	фтор	$2s^2 2p^5$	
	10	Ne	неон	$2s^2 2p^6$	

3	11	Na	натрий	$3s^1$	Третий (короткий) период системы. Заполняется слой <i>M</i> . Последовательно <i>s</i> , а затем <i>p</i> оболочки. Первый элемент щелочной металл Na, последний – инертный газ Ar. Всего восемь элементов.
	12	Mg	магний	$3s^2$	
	13	Al	алюминий	$3s^2 3p^1$	
	14	Si	кремний	$3s^2 3p^2$	
	15	P	фосфор	$3s^2 3p^3$	
	16	S	сера	$3s^2 3p^4$	
	17	Cl	хлор	$3s^2 3p^5$	
	18	Ar	аргон	$3s^2 3p^6$	
4	19	K	калий	$4s^1$	Четвертый период. Заполняется $4s$ состояние <i>N</i> слоя. Оболочка $3d$ слоя <i>M</i> остается не заполненной.
	20	Ca	кальций	$4s^2$	
	21	Sc	скандий	$4s^2 3d^1$	Достраиваются $3d$ оболочка слоя <i>M</i> и $4s$ оболочка слоя <i>N</i> .
	22	Ti	титан	$4s^2 3d^2$	
	23	V	ванадий	$4s^2 3d^3$	
	24	Cr	хром	$4s^1 3d^5$	
	25	Mn	марганец	$4s^2 3d^5$	
	26	Fe	железо	$4s^2 3d^6$	
	27	Co	кобальт	$4s^2 3d^7$	
	28	Ni	никель	$4s^2 3d^8$	
	29	Cu	медь	$4s^1 3d^{10}$	
	30	Zn	цинк	$4s^2 d^{10}$	
	31	Ga	галлий	$4s^2 4p^1 3d^{10}$	Достраиваются $4p$ оболочка слоя <i>N</i> . Последний элемент Kr инертный газ с полностью достроенными <i>s</i> и <i>p</i> оболочками.
	32	Ge	германий	$4s^2 4p^2 3d^{10}$	
	33	As	мышьяк	$4s^2 4p^3 3d^{10}$	
	34	Se	селен	$4s^2 4p^4 3d^{10}$	
	35	Br	бром	$4s^2 4p^5 3d^{10}$	
	36	Kr	криптон	$4s^2 4p^6 3d^{10}$	

Группу элементов от лантана ( $Z=57$ ) до лютеция ( $Z=71$ ) называемую лантанидами в периодической системе помещаются в одну клетку. В них происходит заполнение внутренней  $4f$  оболочки, в то время как оболочки  $5s$ ,  $5p$  и  $6s$  уже заполнены. Поэтому химические свойства этих элементов отличаются незначительно. Actinides, элементы от тория ( $Z=90$ ) до лоренция ( $Z=103$ ), ведут себя аналогично. В них происходит заполнение внутренней  $5f$  оболочки