

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

А. Я. Борщевский

СТРОЕНИЕ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ

Многоэлектронные атомы

Учебное пособие

Москва 2010

УДК 54(075.8)

Борщевский А. Я.

Строение атомных частиц. Многоэлектронные атомы – Москва, 2010, 80 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ.

Пособие предназначено для студентов физических и химических факультетов университетов. Оно является прямым продолжением предыдущей части, в которой излагались основы квантовой механики и теория водородоподобных атомов. Ссылки на формулы из первой части даны с пометкой I. Список литературы относится к обеим частям сразу.

Подробно рассмотрены схема построения и классификация атомных термов, электронные конфигурации атомов и ионов, принципы заполнения орбиталей электронами. Электронная структура атомов обсуждается в связи с положением соответствующих химических элементов в Периодической системе и их химическими свойствами.

Особое внимание уделено одноэлектронному приближению, имея в виду широкое применение этого языка для объяснения и предсказания реакционной способности элементов, а также в связи с его использованием в теоретической химии и теории строения молекул. Во всем изложении упор делается на качественный анализ важнейших фактов, связанных со строением электронных оболочек атомов и их ионов, и на понимание того, как реализуются основные принципы квантовой механики в применении к многоэлектронным системам. Везде, где это уместно, автор считал необходимым как можно больше обращаться к численным значениям важнейших величин, таких как энергия и линейные размеры. Это должно способствовать выработке твердых представлений о порядках и соотношении этих характеристик в различных случаях.

В последнем разделе пособие на более высоком уровне возвращает читателя к главным характеристикам атомных частиц, понятия о которых даны в начале первой части. Теперь они обсуждаются более подробно и в неразрывной связи с периодическим законом.

Оглавление

1. Атомные термы.....	4
2. Электронная конфигурация атома	10
3. Энергия атомных термов	19
4. Электронное строение и периодичность свойств элементов	27
4.1. Элементы 1 – 3 периодов	29
4.2. Элементы 4 периода	32
4.3. Шестой период. Лантаниды.	35
5. Приближение независимых электронов.....	37
5.1. Экранированный и центробежный потенциалы.	37
5.2. Модель независимых электронов и периодический закон.	43
6. Эффекты, обусловленные принципом неразличимости	49
6.1. Спин и пространственная корреляция электронов.....	49
6.2. Волновые функции двух тождественных электронов.	50
6.3. Орто- и парагелий.....	55
6.4. Итоги и обобщение на многоэлектронные атомы.	63
7. Радиусы, энергии ионизации и сродство к электрону атомов.....	68
7.1. Атомные радиусы	68
7.2. Энергии ионизации	77
7.3. Сродство к электрону	79
Литература.....	80

1. Атомные термы

Масса атомного ядра всегда на 3 – 4 порядка больше суммарной массы электронов. Поэтому в системе отсчета, связанной с центром инерции атома, ядро можно считать неподвижным. Тогда речь идет только о движении электронов в поле ядра. Конечность массы ядра при необходимости может быть легко учтена в качестве малых поправок к уровням энергии. Размерами ядра ($\sim 10^{-15}$ м) также можно пренебречь по сравнению с размерами атома ($\sim 10^{-10}$ м). Электронная система атома имеет $3N_e$ классических степеней свободы (N_e – число электронов), относящихся к движению электронов в пространстве. С учетом спина у каждого электрона имеется еще две возможности для ориентации спинового момента в пространстве.

Подчеркнем, что строго говорить о состояниях отдельных электронов в атоме нельзя, поскольку между ними имеется взаимодействие. Электрон в составе системы взаимодействующих электронов не обладает собственным гамильтонианом. Соответственно у электрона отсутствует волновая функция и определенная энергия, так что описывать его состояние возможно только матрицей плотности. Квантовые числа, характеризующие индивидуальные электроны (их состояния, описанные полным образом) имеют смысл только в случае, когда взаимодействием между электронами можно полностью пренебречь. Разумеется, это будет недопустимо грубой моделью, непригодной для физико-химических приложений. В хорошем приближении ввести понятие о стационарных состояниях отдельного электрона можно в рамках метода *самосогласованного поля* (сокращенно ССП, *метод Хартри*), когда движение выделенного электрона рассматривается в *усредненном* поле остальных электронов. Оговоримся, что «хорошее приближение» относится только к указанной цели. При расчете энергии электронной системы метод может дать весьма неточные результаты.

Описание состояний любой квантово-механической системы, характеризующихся волновой функцией, производится на основе полного набора одновременно измеримых физических величин, число которых равно числу степеней свободы.¹ Каждая степень свободы аналогично одномерному движению в принципе ассоциируется с некоторым кван-

¹ Для систем, описываемых матрицей плотности возможен только ограниченный набор таких величин.

товым числом, однако для сложных систем ему, как правило, невозможно придать прозрачный физический смысл. Поэтому количество признаков, по которым осуществляется классификация, ограничено. Для классификации состояний естественно использовать сохраняющиеся в данной системе величины и имеющие для нее как *целого* определенные значения². В первую очередь речь идет о величинах, которые в классической механике называют *аддитивными интегралами движения*, и сохранение которых для *изолированной* системы вытекает из фундаментальных свойств симметрии пространства и времени. Перечислим эти величины: энергия, импульс, момент импульса – всего 7 интегралов, учитывая векторную природу последних двух величин. Полная энергия системы сохраняется по причине однородности времени. Полный импульс – благодаря однородности свободного пространства, а полный момент импульса – вследствие его изотропии. В квантовой механике к указанным сохраняющимся величинам добавляется *четность состояния*, сохранение которой является следствием симметрии пространства по отношению к зеркальным отражениям.³ В нерелятивистском случае отдельно стоят свойства, вытекающие из симметрии по отношению к перестановкам тождественных частиц. Применительно к атому речь идет о *полном* его спине. Еще раз подчеркнем, что в изолированной системе упомянутые выше законы сохранения являются точными.

В неизолированных системах сохранение всех указанных величин или некоторых из них зависит от свойств симметрии поля, в которое система помещена. В атоме рассматриваемой системой является совокупность электронов в поле ядра. Кулоновское поле ядра не зависит от времени, поэтому состояния изолированного атома стационарны. Стационарные состояния всегда характеризуются определенной (сохраняющейся) энергией, и ее можно выбрать в качестве одной из величин, характеризующих состояние атома. Сферическая симметрия поля приводит к тому, что кроме *полной* электронной энергии E при движении электронов сохраняется и *полный* орбитальный момент импульса \vec{L} электронов, точнее, квадрат (или модуль) его величины \vec{L}^2 . Совместно

² Подчеркнем, что сохранение физической величины не обязательно означает ее измеримость вместе с другими сохраняющимися величинами.

³ В классической механике данное свойство не приводит к новым законам сохранения.

с моментом сохраняется проекция L_z на произвольно выделенную в пространстве ось Z , проходящую через ядро. Будем обозначать абсолютные величины момента и его z -компоненту буквами L и M_L соответственно⁴. Тогда состояния электронной оболочки можно характеризовать тремя величинами: E , L , M_L . При заданном моменте L числа M_L пробегает следующий ряд значений: $M_L = -L, -L + 1, \dots, +L$. Эти состояния обладают одинаковой энергией, т. е. уровни вырождены (за счет данного фактора) с кратностью $2L + 1$.

Мы уже знаем, что в поле, обладающем центральной симметрией, сохраняется четность состояния, поэтому каждое состояние атома характеризуется еще своей четностью. Что касается полного импульса электронов, то он, как и для отдельных электронов, не имеет определенного значения и не сохраняется, так что не может использоваться для классификации атомных состояний.

Кроме того, как показывается в квантовой механике, в системе тождественных частиц, имеющих спин не выше $1/2$, каждому уровню энергии соответствует определенное значение полного спина системы S .⁵ Значит, в дополнение к уже упомянутым признакам стационарные состояния атома будут характеризоваться полным спином электронной оболочки. При $2S + 1 = 1, 2, 3$ ($S = 0, 1/2, 1$) говорят о *синглетном*, *дублетном* и *триплетном* состоянии соответственно. В общем случае число $2S + 1$ называют *мультиплетностью* состояния. Аналогично орбитальному моменту, состояния с определенным спиновым моментом S вырождены по квантовым числам M_S проекции спина S_z на ось Z , а

⁴ Под символами L и M_L подразумеваются числа, отвечающие собственным значениям данных величин. Сами же собственные значения выражаются через них следующим образом: $\vec{L}^2 = \hbar^2 L(L + 1)$, $L_z = \hbar M_L$. В отличие от классической механики, в которой все три компоненты вектора \vec{L} имеют точные значения, в квантовой механике эти величины не измеримы одновременно. Это означает, что в состоянии с определенным значением L_z (одно из собственных значений оператора \hat{L}_z) остальные компоненты L_x и L_y определенного значения не имеют и можно говорить только о средних значениях \bar{L}_x и \bar{L}_y . В то же время, величины \vec{L}^2 и L_z измеримы одновременно, т. е. составляют часть полного набора физических величин.

⁵ Если бы спин электрона был равен, скажем, $3/2$, то такого однозначного соответствия не было бы.

кратность вырождения равна $2S + 1$. Таким образом, учитывая вырождение по числу M_L , полная кратность вырождения уровней энергии атома (или, как принято говорить, *атомного терма*) составляет $(2L + 1)(2S + 1)$.

Такое положение имеет место, однако, только при пренебрежении релятивистскими эффектами. В водородоподобном атоме мы говорили о спин-орбитальном взаимодействии. В многоэлектронных атомах имеет место еще *спин-спиновое взаимодействие*. Все взаимодействия в электронной системе имеют электромагнитную природу, но если в нерелятивистском приближении они сводятся к кулоновским силам между электронами и ядром и между отдельными электронами, то в более точном приближении учитывается магнитное поле, создаваемое спиновыми моментами электронов и движением электронов в пространстве. Через это поле осуществляется дополнительное влияние электронов друг на друга. Другими словами, взаимодействие становится зависящим от взаимной ориентации спинов электронов, и как следствие от полного спина атома.

В условиях, когда имеется взаимодействие магнитных моментов, сохранение по отдельности орбитального момента L и спина S перестает быть точным законом. Точному закону сохранения, вытекающему из сферической симметрии поля ядра, должен подчиняться *полный момент* электронной оболочки J .⁶ В классической механике момент импульса обладает свойством аддитивности (независимо от наличия взаимодействия между частями системы). В квантовой механике складываются соответствующие операторы: $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Из этого следует *правило сложения моментов*, согласно которому возможные значения квантового числа J пробегают ряд

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad \dots, \quad |L - S|. \quad (1.1)$$

Строго говоря, квантовые числа L и S , также как и соответствующие им моменты, теряют точный смысл. Однако ввиду слабости спин-спинового и спин-орбитального взаимодействия по сравнению с куло-

⁶ Чтобы используемая терминология не приводила к путанице, укажем, что величины L и S тоже полные моменты, в том смысле, что они складываются из соответствующих моментов отдельных частиц. Вообще под полной физической величиной мы понимаем ту, которая относится к системе в целом.

новским вносимые поправки имеют характер *возмущения*. Это позволяет по-прежнему использовать L и S в качестве «хороших» чисел, т. е. характеризовать ими состояния электронной системы. Возмущение же приводит к *частичному* снятию вырождения уровней энергии. Именно, уровень, первоначально вырожденный с кратностью $(2L + 1)(2S + 1)$, расщепляется на ряд уровней, отвечающих различным значениям числа J . Данный факт отражает то обстоятельство, что релятивистские поправки приводят к зависимости энергии атома не только от спина и орбитального момента в отдельности, но и от их взаимной ориентации. С помощью правила (1.1) нетрудно подсчитать, что если $L > S$, то количество образовавшихся уровней с различной энергией равно $2S + 1$, если $L < S$, то $2L + 1$. Каждый из этих уровней остается вырожденным с кратностью $2J + 1$ соответственно возможным значениям чисел M_J проекции J_z полного момента J на ось Z : $M_J = -J, -J + 1, \dots, +J$. Легко убедиться, что полное число состояний, имеющих в данном наборе уровней по-прежнему равно $(2L + 1)(2S + 1)$, но теперь не все они имеют одинаковую энергию. Говорят, что атомный терм приобретает *тонкую структуру*, а ее наличие называют *мультиплетным расщеплением*.

Для термов с различными L приняты те же обозначения, что и для состояний одной частицы с орбитальным моментом l , с той лишь разницей, что используются заглавные латинские буквы:

$L =$	0	1	2	3	4	5	...
S	P	D	F	G	H	...	

Мультиплетность указывается левым верхним, а полный момент – правым нижним индексом, так что символ терма выглядит следующим образом:

$$^{2S+1}L_J.$$

Например, если $S = 1/2$, $L = 1$, то согласно (1.1) возможны два значения полного момента, $J = 3/2, 1/2$. В соответствии с этим тонкая структура состоит из двух термов, для которых имеем обозначение

$$^2P_{3/2}, \quad ^2P_{1/2}.$$

Вырожденность (или, как часто говорят, *статистический вес*) первого уровня равна 4, а второго 2. Разность в энергии между компонентами

тонкой структуры (ΔE_J) обычно мала по сравнению с разностью энергии состояний с различными значениями L или S (см. раздел 3).

Рассмотренная выше схема классификации атомных термов не всегда применима. Как можно было видеть, она основана на том, что спиновые и орбитальные моменты отдельных электронов складываются соответственно в полный спин и орбитальный момент всей системы. После этого эти две величины складываются в полный момент атома. Однако такое положение, называемое случаем *Рассела-Саундерса* или *LS-типом связи*, возможно лишь в том случае, когда разность в энергии между компонентами тонкой структуры (ΔE_J) мала по сравнению с разностью энергии состояний с различными значениями L или S . Другими словами, релятивистские поправки должны быть малы относительно энергии электронного отталкивания, приводящего к различию в энергии термов с разными L или S .

Противоположный случай имеет место тогда, когда связь «спин-орбита» у отдельных электронов сильная. Тогда взаимодействие спина электрона (s) с его же собственным орбитальным моментом (l) велико, и порядок сложения моментов другой: сначала величины s и l складываются в полный момент каждого электрона j и только затем моменты j объединяются в полный момент J всего атома. Величина J , как и ранее, подчиняется точному закону сохранения, вытекающему из эквивалентности всех направлений в пространстве, исходящих из центра ядра. Что касается спина S и орбитального момента L , то теперь они не сохраняются в отдельности даже приближенно. Данный случай носит название *jj-связи*. Мы не будем рассматривать здесь соответствующий способ классификации атомных уровней. Отметим лишь два обстоятельства. Тип *jj-связи* характерен для тяжелых атомов, в особенности для электронов, принадлежащих внутренним оболочкам, т. е. находящихся в среднем ближе к ядру. Для легких атомов в основном имеет место связь Рассела-Саундерса. Это связано с тем, что спин-орбитальное взаимодействие быстро растет с увеличением заряда Z ядра (пропорционально Z^2), в то время как спин-спиновое взаимодействие практически от него не зависит. Отсюда ясно также, что в тяжелых атомах возможен смешанный тип связи.

2. Электронная конфигурация атома

Все изложенное ниже применимо как к атомам, так и к одноатомным анионам и катионам с любыми зарядами.

Уже говорилось, что наличие электронного отталкивания в многоэлектронных атомах приводит, вообще говоря, к исчезновению понятия о квантовых состояниях отдельных электронов. Если о таких состояниях можно все же говорить в приближенном смысле, то они описываются одночастичными волновыми функциями, зависящими от трех пространственных переменных, называемыми также *атомными орбиталями*. При учете спина электронов волновая функция электрона имеет спиновую компоненту, и говорят о *спин-орбиталях*. Метод самосоглазованного поля, являющийся способом частичного учета электронного отталкивания, позволяет сохранить (но уже в приближенном смысле) понятие орбиталей в сложном атоме. В этом методе рассматривают движение электрона в электрическом поле, складывающемся из поля ядра и поля остальных электронов, усредненного по их квантовому движению.⁷ Важно, что в данной процедуре получающееся *эффективное* поле не зависит от времени и, как и собственное поле ядра, обладает сферической симметрией. Поэтому угловая часть волновой функции электрона имеет тот же вид и характеризуется теми же квантовыми числами (l и m_l), что и в водородоподобном атоме.

Заметим, что аналогичным образом вводится понятие молекулярной орбитали, которое является чрезвычайно полезным и удобным в качестве языка для описания химических свойств не только атомов, но и молекул.

⁷ Если рассматривать отдельный электрон в *истинном* поле остальных (движущихся) электронов, то будет невозможно не только решить для него полную механическую задачу, но даже записать функцию Гамильтона, так как силовое поле для этого электрона задать нельзя (мы не знаем, как ведут себя остальные электроны).

Оставаясь сферически симметричным, эффективное поле, однако, уже не будет кулоновским. Зарядовая плотность, создаваемая электронами, обладает экранирующим действием, поэтому поле при удалении от ядра спадает быстрее, чем по закону $1/r$. Как следствие, состояния с различными значениями l имеют различную энергию, т. е. полностью исчезает случайное вырождение, что показано на рис. 2.1. Эту диаграмму

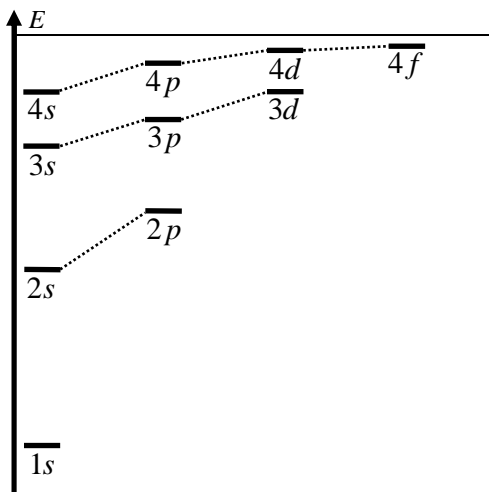


Рис. 2.1.

му обязательно надо сравнить с аналогичной диаграммой для атома водорода (рис. I-4.7). Желательно также провести сопоставление со схемой уровней энергии электрона в водородоподобном атоме с учетом тонкой структуры (рис. I-4.11). Следует сказать, что смещения энергии орбиталей по сравнению с водородоподобными атомами на несколько порядков больше, чем интервалы тонкой структуры, поскольку обусловлены не сравнительно слабым спин-орбитальным взаимодействием,

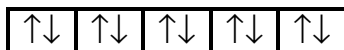
а намного более сильным кулоновским отталкиванием электронов. На фоне этих изменений релятивистские поправки совершенно незаметны и нет никакого смысла их учитывать.

В многоэлектронном атоме главное квантовое число n теряет свой точный смысл и, главное, уже не определяет однозначно энергию электрона. Тем не менее, принято использовать его для нумерации состояний (при заданном значении l) в порядке возрастания энергии: $n = l + 1, l + 2, \dots$ по аналогии с водородоподобными атомами. Однако если в атомах с одним электроном состояние с большим n всегда обладает большей энергией и не зависит от l , в сложных атомах порядок возрастания уровней энергии может нарушаться.

Понятие о состоянии отдельного электрона в атоме позволяет говорить о заселении состояний электронами, т. е. о распределении электронов по состояниям с различными числами l и n , которое называется *электронной конфигурацией*. Перечисление состояний всех электронов

в совокупности с указанием значений чисел L, S, J дает полное описание состояния атома⁸. Формула для обозначения состояния имеет вид $n_1 l_1^{k_1} n_2 l_2^{k_2} \dots n_N l_N^{k_N} {}^{2S+1}L_J$, где n_i – главные квантовые числа. Числа k_i указывают, сколько электронов занимают состояния с одинаковыми значениями l, n . Так, для основного (низшего по энергии) состояния атома Sc (атомный номер 21) записываем $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2 {}^2D_{3/2}$. Орбитали записаны в порядке увеличения их энергии. В данном случае он совпадает с последовательностью уровней водородоподобного атома. Видно, однако, что заполнение орбиталей у данного элемента не соответствует этому порядку: 2 электрона на $4s$ -орбитали должны были бы занимать свободные $3d$ -орбитали. Причина, по которой наиболее низкая энергия всего атома Sc достигается именно при написанной конфигурации, будет рассмотрена в разделе 4. Последний символ в формуле состояния расшифровывается как $S = 1/2, L = 2, J = 3/2$. Спин атома $1/2$ возникает за счет неспаренного электрона, занимающего d -орбиталь. Как видим, спиновый момент атома ориентирован относительно орбитального таким образом, что они частично компенсируют друг друга, поэтому результирующий момент J меньше, чем орбитальный.

Электроны, имеющие одинаковые пары квантовых чисел l и n , называются *эквивалентными*. Эта возможность существует благодаря тому, что электрон может обладать различными значениями проекций орбитального (m_l) и спинowego момента (m_s) на ось Z . Поскольку число m_l принимает $2l + 1$ значение, а возможные проекции спина ограничиваются двумя значениями ($\pm 1/2$), то максимальное число эквивалентных электронов l -типа равно $2(2l + 1)$. Согласно принципу Паули (см. I-3.7) в каждом из этих состояний может находиться не более одного электрона. Если заняты все состояния, то образуется, как говорят, *замкнутая оболочка*. Ниже на примере d -электронов показан один из возможных способов изображения замкнутой оболочки:



В замкнутых s -, p -, d - и f -оболочках содержится 2, 6, 10 и 14 электронов соответственно. Очевидно, что полный орбитальный момент (L)

⁸ Строго говоря, состояния могут еще отличаться числами M_J , однако ориентация полного момента в свободном пространстве не имеет значения для внутренних свойств атома. В частности, она не влияет на его энергию.

и полный спин (S) замкнутой оболочки равен нулю. Важно отметить также, что *полная* волновая функция такой оболочки *сферически симметрична*, как и вообще волновая функция любого состояния с равным нулю моментом, $L = 0$. Подчеркнем, что речь идет о *точной* многочастичной волновой функции, а не обязательно той, которую можно составить из всех возможных эквивалентных орбиталей.

Существует терминология, согласно которой электрон с главным квантовым числом $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ принадлежит соответственно K -, L -, M -, N -, ... оболочке. Оболочки, о которых говорилось выше, входят в состав этих, более обширных, оболочек. Нетрудно подсчитать число электронов, которое могут вместить указанные оболочки (общая формула $2n^2$):

$K:$	$n = 1$	$l = 0$	2	2
$L:$	$n = 2$	$l = 0, 1$	$2 + 6$	8
$M:$	$n = 3$	$l = 0, 1, 2$	$2 + 6 + 10$	18
$N:$	$n = 4$	$l = 0, 1, 2, 3$	$2 + 6 + 10 + 14$	32
...

В разделе 1 было указано, что состояния атома как целого обладают определенной четностью. Замена кулоновского поля ядра на самосогласованное поле в методе Хартри дает возможность рассматривать электроны как независимые составные части электронной системы. Волновая функция такой системы представляет собой произведение волновых функций отдельных частей. Отсюда вытекает *правило сложения четностей*, т. е. формула, с помощью которой вычисляется четность системы, если ее части 1, 2, ... , слабо взаимодействующие друг с другом, характеризуются определенной четностью:

$$P = P_1 P_2 \dots \quad (2.1)$$

Это правило довольно очевидно. Например, когда имеются две независимые части, полная волновая функция будет четной, если состояния обеих частей имеют одинаковую четность. Напротив, если они обладают различной четностью, то волновая функция системы в целом будет нечетной. Четность состояний отдельных электронов определяется формулой (I-4.12), из которой непосредственно следует

$$P = (-1)^{l_1+l_2+\dots}. \quad (2.2)$$

То есть четность состояния атома зависит от *алгебраической суммы* орбитальных моментов электронов, которая в общем случае *не* равна полному орбитальному моменту атома L . В частности, волновая функция замкнутой оболочки всегда четна. То же справедливо для оболочки любого типа, содержащей четное число (эквивалентных) электронов.

Если в атоме все оболочки замкнутые, то он имеет нулевые значения орбитального, спинового и соответственно полного момента, т. е. символ его термина есть 1S_0 . Таково, например, основное состояние атомов благородных газов и однозарядных ионов щелочных металлов. Поскольку полностью заполненные оболочки не влияют на характер атомных термов, то в записи электронной конфигурации данные электроны обычно не перечисляют. Вместо этого указывают химический символ благородного газа, электронная система которого соответствует совокупности замкнутых оболочек рассматриваемого атома. Для атома Sc, в котором замкнутые оболочки идентичны атому аргона (Ar), краткое обозначение основного состояния будет иметь вид $[\text{Ar}]3d4s^2\ ^2D_{3/2}$.

В случае неполного заполнения оболочек при заданной электронной конфигурации имеется целый набор термов, отличающихся значениями квантовых чисел L или S , и возникает вопрос об определении возможных состояний (тонкую структуру мультиплетных уровней во внимание пока не принимаем). Эта задача решается путем отыскания возможных проекций указанных моментов, имея в виду, что максимальная из них дает значение момента. Если электроны *не* эквивалентные, то результат получается непосредственно из правила сложения моментов (1.1)⁹. Рассмотрим для примера конфигурацию из *двух* таких электронов. У нейтральных атомов химических элементов в основном состоянии такие случаи, правда, отсутствуют, но у атомных ионов они встречаются. Пусть это будет ион Sc^+ с конфигурацией $[\text{Ar}]3d4s$. Поскольку $l_1 = 2$, $l_2 = 0$, возможно только одно значение $L = 2$ и два значения полного спина $S = 1$, $S = 0$, так что имеются термы 3D и 1D , т. е. один триплетный и один синглетный терм. Возьмем еще случай, когда оба электрона занимают p -состояния с различным главным квантовым

⁹ Для системы, состоящей из двух слабо взаимодействующих частей с моментами L_1 и L_2 это правило гласит: $L = L_1 + L_2, \quad L_1 + L_2 - 1, \quad \dots, \quad |L_1 - L_2|$

числом, например, $2p3p$. Полный орбитальный момент может иметь значения $L = 2, 1, 0$, а полный спин $S = 1, 0$. Комбинируя эти возможности, получаем термы ${}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P, {}^3S, {}^1S$.

Когда имеются эквивалентные электроны, то при комбинировании состояний необходимо учитывать принцип Паули. Процедура нахождения термов довольно громоздка при большом числе электронов. Мы подробно разберем два примера, ограничившись случаями, когда все участвующие электроны принадлежат оболочке одного типа: три p -электрона (конфигурация p^3) и два d -электрона (конфигурация d^2).

На первом этапе записывают все возможные состояния (*микросостояния*) системы электронов, совместимые с принципом Паули. Это наиболее подробное описание с перечислением всех возможных квантовых чисел каждого электрона. В пределах p -оболочки ($l = 1$) у электрона возможны следующие пары чисел m_l и m_s ($1, \frac{1}{2}$), ($0, \frac{1}{2}$), ($-1, \frac{1}{2}$), ($1, -\frac{1}{2}$), ($0, -\frac{1}{2}$), ($-1, -\frac{1}{2}$). Три электрона надо расположить в трех из указанных 6 состояний всеми допустимыми способами. Легко подсчитать, что этих способов 20. Вообще, при наличии n состояний и $k \leq n$ эквивалентных электронов число способов определяется формулой

$$\frac{n!}{k!(n-k)!}. \quad (2.3)$$

Одновременно для выписанных состояний следует найти (простым сложением) проекции полного орбитального момента M_L и полного спина M_S . Для конфигурации p^3 все это проделано в табл. 2.1, где крестиком обозначены электроны, а стрелками – возможные сочетания ориентаций их спинов. Хотя состояния с отрицательными значениями M_L и M_S можно не рассматривать (поскольку они не вносят ничего нового), для полноты картины выписаны все 20 микросостояний.

На втором этапе из состояний с наибольшей абсолютной величиной M_L выбирают одно состояние с максимальным значением модуля M_S . Для p^3 это будет $|M_L| = 2$, $|M_S| = 1/2$. Отсюда следует, что имеется терм 2D . Он включает в себя $(2L+1)(2S+1) = 5 \times 2 = 10$ микросостояний, среди которых есть также 6 состояний с $M_L = \pm 1, 0$ и $M_S = \pm 1/2$. Эти 10 микросостояний с указанными комбинациями квантовых чисел надо вычесть из их общего числа 20.

Таблица 2.1.

Число состояний	m_l			M_L	M_S							
	+1	0	-1		$\uparrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$
2	xx	x		+2		+1/2			-1/2			
2	xx		x	+1		+1/2			-1/2			
2	x	xx		+1		+1/2			-1/2			
8	x	x	x	0	+3/2	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-3/2
2		xx	x	-1		+1/2			-1/2			
2	x		xx	-1		+1/2			-1/2			
2		x	xx	-2		+1/2			-1/2			

Таблица 2.2.

Число состояний	m_l					M_L	M_S			
	+2	+1	0	-1	-2		$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\downarrow$
1	xx					+4	0			
4	x	x				+3	+1	0	0	-1
1		xx				+2	0			
4	x		x			+2	+1	0	0	-1
4		x	x			+1	+1	0	0	-1
4	x			x		+1	+1	0	0	-1
4	x				x	0	+1	0	0	-1
4		x		x		0	+1	0	0	-1
1			xx			0	0			
4		x			x	-1	+1	0	0	-1
4			x	x		-1	+1	0	0	-1
4			x		x	-2	+1	0	0	-1
1				xx		-2	0			
4				x	x	-3	+1	0	0	-1
1					xx	-4	0			

Таблица 2.3.

Конфигурация	Термы						
p, p^5	2P						
p^2, p^4	1S 3P	1D					
p^3	2P 4S	2D					
d, d^9	2D						
d^2, d^8	1S 3P	1D 3F	1G				
d^3, d^7	2P 4P	$^2D \times 2$ 4F	2F	2G	2H		
d^4, d^6	$^1S \times 2$ $^3P \times 2$ 5D	$^1D \times 2$ 3D	1F $^3F \times 2$	$^1G \times 2$ 3G	1I 3H		
d^5	2S 4P 6S	2P 4D	$^2D \times 3$ 4F	$^2F \times 2$ 4G	$^2G \times 2$	2H	2I

Далее из оставшегося набора микросостояний с максимальным $|M_L|$ снова выбирают одно состояние с максимальным $|M_S|$. Это будет 1 и 1/2 соответственно, так что должен иметься терм 2P , включающий $3 \times 2 = 6$ микросостояний, в том числе 2 состояния $M_L = 0$ и $M_S = \pm 1/2$. Их также надо вычесть из общего числа 20. Остаются 4 состояния, все с $M_L = 0$, причем $M_S = \pm 3/2, \pm 1/2$. Они соответствуют терму 4S . На этом все микросостояния исчерпаны. Таким образом, для конфигурации p^3 возможно по одному терму типа $^2D, ^2P$ и 4S .

В случае конфигурации d^2 имеется уже 45 микросостояний (табл. 2.2). Наличие значения $|M_L|_{\max} = 4$ говорит о том, что существует терм с $L = 4$, т. е. G -терм. Поскольку указанное значение совместимо только с $S = 0$, когда оба электрона *спарены*, то это синглетный терм 1G , включающий 9 микросостояний. В оставшихся состояниях $|M_L|_{\max} = 3$, $|M_S|_{\max} = 1$ и мы получаем триплетный терм 3F (21 микросостояние). Продолжая процедуру до исчерпания остальных 15 состояний, получаем еще следующий ряд термов: $^3P, ^1D, ^1S$. Таким образом, конфигурация d^2 расщепляется на 5 различных термов. В табл. 2.3 приведены результаты подобных расчетов для различных конфигураций из эквивалентных p - и d -электронов. Как видим, один и тот же тип терма может встречаться для данной конфигурации несколько раз. Обратим также внимание на то, что набор термов одинаков для конфигураций d^k и d^{n-k} , т. е. для таких, из которых одна имеет столько электронов, сколько недостает у другой для образования замкнутой оболочки. Этот факт легко объяснить в рамках *дырочного формализма*, рассматривая отсутствующий электрон как *дырку*, описываемую теми же квантовыми числами.

3. Энергия атомных термов

Энергия системы электронов атома в первую очередь зависит от электронной конфигурации. При переходе одного или нескольких электронов с одних орбиталей на другие энергия может изменяться на несколько или даже на десятки электрон-вольт. Эту разность обычно называют *энергией промотирования*. Для возбуждения электронов, находящихся в глубоко лежащих оболочках, может потребоваться энергия в несколько сотен электрон-вольт, когда речь идет о достаточно тяжелых атомах (с большим зарядом ядра). Если при этом *в течение некоторого*

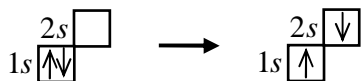
времени не происходит ионизация атома, то электрон попадает на одну из орбиталей, принадлежащих внешним оболочкам (не важно, на какую именно, так как энергии внешних электронов на порядки больше энергии внутренних электронов, движущихся в основном вблизи ядра). Орбиталь, занятая электроном ранее, образует, как говорят, *дырку*.

Сделанная выше оговорка, касающаяся ионизации, не случайна. Поскольку в результате описанного перехода энергия атома возрастает на величину (скажем, 300 эВ), заведомо превышающую первую энергию ионизации, т. е. минимальную энергию, необходимую для удаления одного электрона, то возбужденный атом фактически оказывается неустойчивым. Это ясно из того, что уровни энергии, лежащие выше предела ионизации, принадлежат сплошному спектру, т. е. соответствуют инфинитному движению. Значит рано или поздно должна автоматически произойти ионизация атома, т. е. «выброс» одного из электронов. Однако благодаря относительной слабости взаимодействия между электронами *время жизни* τ такого (*квазистационарного*) состояния может быть достаточно большим, чтобы можно было говорить о дискретных уровнях энергии, называемых *рентгеновскими термами*. Этот уровень, однако, приобретает некоторую конечную ширину \hbar/τ . Время жизни определяется вероятностью всевозможных процессов, ведущих к обратному заполнению образовавшейся дырки. Переходы, сопровождающиеся излучением, длина волны которого в соответствии с большой энергией перехода оказывается в рентгеновской области, характерны для тяжелых атомов. В легких атомах преобладающую роль могут играть безизлучательные переходы, при которых высвобождающаяся при заполнении дырки энергия передается другому внутреннему электрону, покидающему атом. В результате процесс сопровождается ионизацией атома. В этот состоит *эффект Оже*. Ширина уровня, распадающегося по причине оже-процесса, может достигать 1 – 10 эВ. Это конечно очень большая величина в сравнении с характерными энергиями внешних электронов, но относительно малая, если сравнивать с энергиями электронов внутренних.

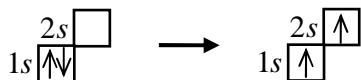
Для физико-химических процессов важны главным образом электроны внешних оболочек. Особенно сильно на электронную энергию влияют переходы, связанные с изменением главного квантового числа. Несколько меньше типичные энергии переходов типа $ns \rightarrow np \rightarrow nd$, при которых меняется только орбитальное квантовое число. Рассмотрим

рим для примера переходы в атоме Na, связанные с изменением состояния единственного внешнего электрона. В основном состоянии атома он занимает $3s$ -орбиталь. Разность энергий для перехода $3s \rightarrow 4s$ составляет примерно 3.15 эВ. Для перехода $3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d$ она равна 2.05 и 1.55 эВ соответственно. Поскольку электрон один, то все термы, отвечающие данным конфигурациям, дублетные. В обозначениях термов указанные переходы надо записывать в виде $3^2S \rightarrow 3^2P \rightarrow 3^2D$. Обратный переход $3^2S \leftarrow 3^2P$ отвечает за характерный желтый свет натриевой лампы. С учетом тонкой структуры этот переход в основное состояние атома следует записывать в более подробном виде $3^2S_{1/2} \leftarrow 3^2P_{1/2,3/2}$. В действительности «желтая линия» натрия является дублетом с близкими длинами волн (5890 и 5895 Å).

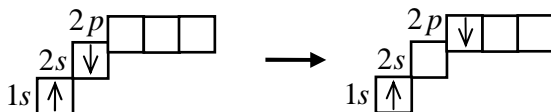
В атоме Na, как и вообще у всех щелочных металлов, внешний электрон относительно слабо связан с атомным остовом с замкнутой оболочкой Ne, сильно экранирующей ядро. В атоме He и других благородных газов, где уже имеется замкнутая оболочка, изменения энергии гораздо больше. Так, переход $1s^2 \rightarrow 1s2s$ имеет энергию, близкую к 20.5 эВ. Нельзя не упомянуть, что это значение относится к случаю, когда в начальном и конечном состоянии спины электронов ориентированы противоположно, т.е. полный спин равен нулю (оба терма синглетные, 1S):



Если же при сохранении прежней электронной конфигурации возбужденное состояние триплетное (3S),



то энергия уменьшается до 19.77 эВ, т.е. на величину 0.73 эВ, вполне сравнимую с энергией перехода между *разными* конфигурациями в атомах щелочных металлов. Хотя мы несколько забегаем вперед, все же уместно здесь обратить внимание на довольно сильную зависимость энергии термов от полного спина атома. Для перехода $1s2s \rightarrow 1s2p$ (без изменения главных квантовых чисел)



энергия составляет приблизительно 0.7 эВ.

Использованные выше численные значения энергии основаны на экспериментальных спектроскопических данных. Энергии атомных термов не могут быть вычислены точно, поскольку уравнение Шредингера для атома, содержащего более одного электрона (т. е. уже для He), не может быть решено в аналитическом виде. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\hat{H}_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right), \quad i \neq j, \quad (3.1)$$

где \hat{H}_i^0 — гамильтониан водородоподобного атома для каждого из N электронов. Второе слагаемое есть потенциальная энергия отталкивания между электронами. Релятивистские поправки, в том числе спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие в данном гамильтониане не учитываются. Приближенное решение задачи можно получить, используя теорию возмущений первого порядка.

Метод самосогласованного поля учитывает в основном экранирование поля ядра электронами, движение которых усредняется и в большой степени не учитывает электронное отталкивание. Если бы отталкивания не было вовсе, то все термы, отвечающие определенной электронной конфигурации атома, имели бы одинаковую энергию. Например, при конфигурации d^2 кратность вырождения уровня была бы равна 45. В действительности этот уровень расщепляется на несколько компонент, соответствующих различным типам термов. Это легко понять, если иметь в виду, что межэлектронное отталкивание приводит к тому, что в каждый момент времени электроны на отдельных орбиталях стремятся находиться как можно дальше друг от друга. Это явление, влияющее на энергию в сторону ее понижения, называют электронной корреляцией. Насколько велик вклад в энергию, вносимый данным фактором, можно судить по следующим данным: разность между точной энергией и энергией, полученной методом ССП (*корреляционная энергия*) для атомов Li и He составляет -1.23 и -1.14 эВ.

Хотя относительные энергии термов нелегко предсказать, в отношении *основного состояния* существует закономерность, описываемая эмпирически установленными *правилами Хунда*:

а) При заданной электронной конфигурации наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением полного спина S , т. е. с наибольшей мультиплетностью.

б) Из термов с одинаковой мультиплетностью наиминимальшим является терм с наибольшим значением полного орбитального момента L .

Так, основным термом для конфигурации d^2 оказывается терм 3F . Объяснение этих правил заключается в том, что при максимальных значениях S и L электроны в среднем находятся дальше друг от друга, что способствует снижению электростатической энергии отталкивания. Выше на примере атома He мы видели, что триплетный терм 2^3S лежит примерно на 0.7 эВ ниже синглетного терма 2^1S . Требование максимальной спина для системы из двух электронов можно обосновать следующим образом. Возможны лишь два варианта взаимной ориентации спинов, дающих либо $S = 1$, либо $S = 0$. В первом случае координатная компонента волновой функции $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ должна быть антисимметричной, поэтому она должна обращаться в нуль при $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$. Это означает, что вероятность нахождения электронов вблизи друг друга мала, что приводит к меньшей энергии отталкивания и понижению уровня терма. Совершенно аналогичные соображения применимы к системе из большего числа электронов: чем выше полный спин, тем по большему числу координат волновая функция антисимметрична.

Определить основной терм данной конфигурации без нахождения полного набора термов довольно легко. Прделаем это снова для случая d^2 . Оба электрона должны иметь одинаковую проекцию спина (+1/2 или -1/2), чтобы, согласно первому правилу, обеспечить максимальное значение полного спина $S = 1$. Далее, размещение электронов по состояниям должно быть таким, чтобы обеспечить максимально возможную проекцию полного орбитального момента. Значение $L = 4$ несовместимо с требованием $S = 1$, так как при этом электроны оказались бы спаренными, поэтому максимально возможное значение будет $L = 3$. Ниже приведена соответствующая схема:

$$m_l = \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & & & \\ \hline 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ \hline \end{array}$$

Таким образом, приходим к уже известному нам результату: основным является терм 3F .

На рис. 2.2 показана качественная картина расщепления уровней энергии для конфигурации из двух d -электронов вне замкнутых оболочек. Разности энергий между термами в типичных случаях меньше, чем между различными конфигурациями, но, вообще говоря, сравнимы с последними. На схеме указан порядок этих разностей в обратных сантиметрах ($1 \text{ эВ} = 8065.5 \text{ см}^{-1}$). Если речь идет о внешних электронах, то можно сказать также, что они, как и энергии промотирования, сравнимы с энергиями химических связей и химических реакций. Переходы между термами определяют, в частности, характер оптических спектров комплексных соединений с катионами переходных металлов в качестве комплексообразующего иона¹⁰.

Перейдем теперь к рассмотрению тонкой структуры термов. Как видно из рисунка, без ее учета уровень 3F , например, остается вырожденным с кратностью 21. Релятивистские эффекты приводят к дальнейшему расщеплению уровней энергии. Величина этого расщепления обычно на 2 порядка меньше той, которая обусловлена электронным отталкиванием, однако оно может играть значительную роль в магнитных свойствах соединений переходных металлов.

Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие описывается двумя новыми операторными членами, добавляемыми к нерелятивистскому гамильтониану атома (3.1):

$$\hat{H}^{\text{рел}} = \hat{H} + A\hat{S}\hat{L} + B(\hat{S}\hat{L})^2, \quad (3.2)$$

где A и B – некоторые константы, зависящие от характера нерасщепленного терма. Первый добавляемый член линейный, а второй квадратичный по оператору полного спина. Отметим, что эффекты, возникающие благодаря этим добавкам, имеют одинаковый (второй) порядок по параметру v/c – отношению скорости электронов к скорости света.

¹⁰ При этом надо учитывать расщепление уровней под действием поля лигандов.

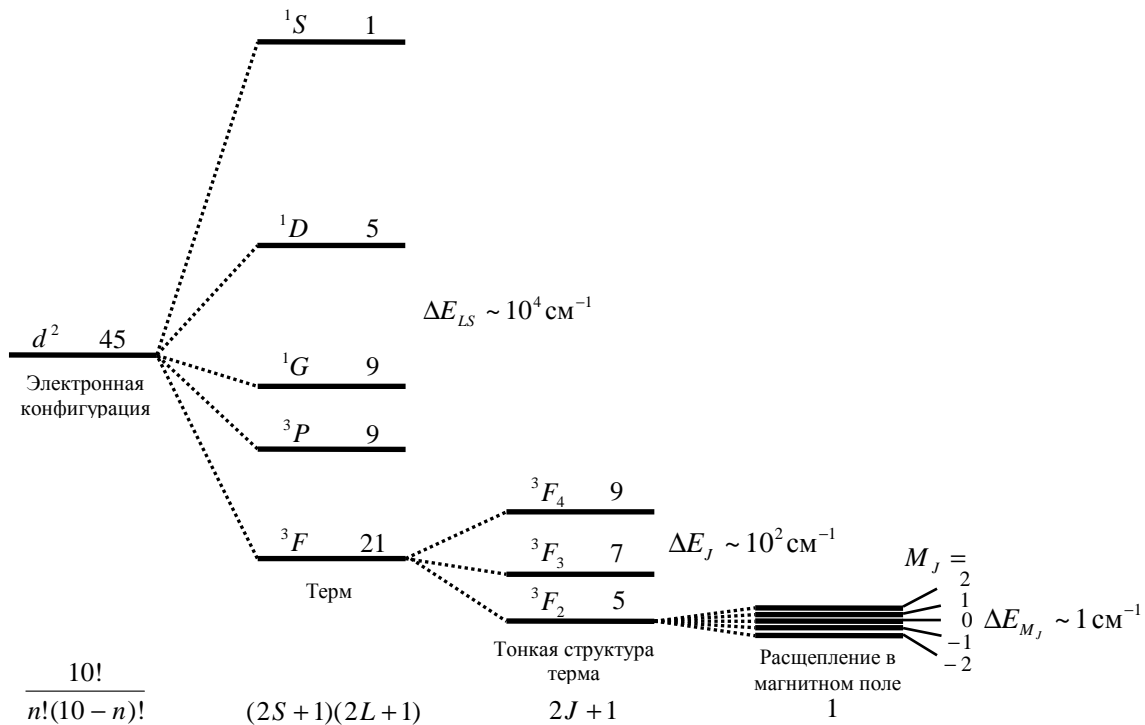


Рис. 2.2.

Поскольку нас интересуют лишь относительное расположение компонентов мультиплета, то в качестве конечного результата выпишем только те вклады в энергию атома, которые зависят от полного момента J :

$$E^{\text{рел}} = E + \frac{A}{2} J(J+1) + \frac{B}{4} J^2(J+1)^2. \quad (3.3)$$

Возможные значения J определяются рядом (1.1).

Важным отличием двух видов взаимодействия является то обстоятельство, что спин-орбитальное взаимодействие растет с увеличением заряда ядра $\sim Z^2$, в то время как спин-спиновое взаимодействие от него практически не зависит. Поэтому вторая поправка играет существенную роль для легких элементов, в тяжелых же атомах преобладает спин-орбитальное взаимодействие. Будем считать, что имеет место второй случай, тогда для интервалов между соседними компонентами тонкой структуры (мультиплета) имеет место *правило Ланде*, следующее из формулы (3.3):

$$\Delta E_J = AJ. \quad (3.4)$$

Как видим, расстояние между уровнями энергии, характеризующимися числами J и $J-1$, растет пропорционально квантовому числу J . Константа A возрастает с увеличением атомного номера и у тяжелых металлов, особенно лантанидов, интервалы тонкой структуры становятся сравнимыми с интервалами между термами. В этом случае схема Рассела-Саундерса, разумеется, не работает. Следует отметить, что расщепление терма на уровни с различными значениями J удовлетворяет *правилу центра тяжести*:

$$\sum_{J=L-S}^{L+S} \Delta E_J = 0. \quad (3.5)$$

Напомним также, что уровни энергии, возникающие из расщепляющегося терма, остаются $(2J+1)$ -кратно вырожденными. Это остаточное вырождение может быть снято только внешним полем. Магнитное поле снимает вырождение полностью, как показано на рис. 2.2. В однородном электрическом поле двукратно вырожденными остаются уровни с квантовыми числами $\pm M_J$.

В предыдущем рассмотрении не принимался во внимание собственный спин i атомного ядра. При отличном от нуля ядерном спине у атомных уровней энергии возникает *сверхтонкая структура* (на рисунке не показана), обусловленная влиянием магнитного поля ядра на электроны. Очередное уточнение гамильтониана приводит к тому, что строго сохраняющейся величиной становится полный (с учетом спина ядра) момент атома, квантовое число которого обозначим через F . Магнитно поле, порождаемое нуклонами в ядре, очень мало. Это связано с тем, что масса протона примерно на 3 порядка больше массы электрона, соответственно чему магнетон Бора $e\hbar/2m_e c$ во столько же раз больше ядерного магнетона $e\hbar/2m_p c$. Поэтому интервалы сверхтонкой структуры малы даже по сравнению с интервалами тонкой структуры, и следует говорить о расщеплении каждой из компонент последней в отдельности. Другими словами, полный момент электронной оболочки (но не орбитальный и не спиновый моменты) должен складываться со спиновым моментом согласно общему правилу

$$F = J + i, J + i - 1, \dots, |J - i|. \quad (3.6)$$

Каждый уровень с заданным числом J расщепляется на $2i + 1$ (если $i < J$) или $2J + 1$ (если $i > J$) компонент. Характерная величина расщепления составляет $0.05 - 0.5 \text{ см}^{-1}$. Все компоненты сверхтонкой структуры вырождены с кратностью $2F + 1$, причем вырождение может быть снято только внешними причинами.

4. Электронное строение и периодичность свойств элементов

Общий вид и структура периодической системы элементов Менделеева рассмотрена в пособии «Основные представления о химии». Таблица была создана задолго до возникновения современной теории атомной структуры и была основана на сопоставлении химических свойств элементов. В первую очередь для классификации элементов по группам было избрано сходство их валентности. При этом выявляется отчетливая закономерность, заключающаяся в периодичности (повторении) основных химических черт у элементов главных подгрупп. В данном разделе эта и другие закономерности обсуждаются с точки зрения электронного строения атомных оболочек и принципов их запол-

нения электронами, даваемой квантовой механикой. Основную роль играет *принцип исключения* (Паули), запрещающий наличие более чем одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел (n , l , m_l и m_s).

Характеристики стационарных состояний атомов определяют многие их макроскопические свойства, например, способность вступать в химические реакции. В объяснении периодичности химических свойств первоочередное значение имеет сходство электронного строения внешних оболочек.

С самого начала надо отдавать себе отчет, что сложности, связанные с многоэлектронной системой, требуют введения упрощений, несмотря на то, что энергию системы электронов в поле ядра можно (в принципе) рассчитать с любой желаемой степенью точности, решая уравнение Шредингера численными методами. Для легких атомов, например гелия, были получены численные решения, давшие собственные значения энергии с относительной погрешностью 10^{-6} и выше. При полной электронной энергии He ~ 80 эВ абсолютная погрешность составляет примерно 10^{-4} эВ или $\sim 10^{-2}$ кДж·моль $^{-1}$, что несопоставимо меньше типичной энергии химической связи 400 кДж·моль $^{-1}$.

Важным преимуществом упрощенного подхода является возможность выделить качественные аспекты того или иного явления с последующей экстраполяцией к другим явлениям. Так, уже простые соображения позволяют понять, почему металлы Ag, Cu и Au совсем не похожи на щелочные металлы Li, Na, K, Rb и Cs, хотя и те и другие имеют стабильные состояния окисления +1. Ответ состоит в следующем. У атомов подгруппы Li и подгруппы Cu во внешней (валентной) s -оболочке имеется по одному электрону. Но в первом случае остальные электроны составляют компактный и прочный «остов», построенный из замкнутой оболочки благородного газа, в то время как во втором случае под внешним электроном находится замкнутая d -оболочка, гораздо более «рыхлая» и деформируемая, легче отдающая электроны. Наличием заполняющейся и глубоко лежащей f -оболочки у элементов ряда Ce – Lu хорошо объясняется химическое сходство редкоземельных элементов (лантанидов).

Начнем с рассмотрения *фактических* электронных конфигураций элементов, возникающих с увеличением атомного номера в различных

периодах таблицы Менделеева. Подразумеваются атомы, находящиеся в своих нормальных (основных) состояниях. При этом электроны располагаются на орбиталях таким образом, чтобы энергия оболочки была минимальной (т. н. *ауфбау-принцип*).

4.1. Элементы 1 – 3 периодов

В атоме водорода единственный электрон занимает низшую по энергии $1s$ -орбиталь ($n = 1$, $l = 0$). Магнитное квантовое число $m_l = 0$, так как в данной оболочке других значений не существует. Спиновое магнитное квантовое число m_s может принимать значения $\pm 1/2$, соответствующие двум возможным ориентациям спина, причем выбор произволен и не влияет на внутреннюю энергию атома. В данном случае энергия электрона хорошо известна и составляет округленно -13.60 эВ относительно ядра и электрона, разнесенных друг от друга на бесконечное расстояние. Спектроскопический символ атомного термина $^2S_{1/2}$. В атоме гелия ($Z = 2$) второй электрон садится на ту же орбиталь и тем самым замыкает ее. В соответствии с принципом Паули числа m_s должны иметь противоположные знаки, так что полный спин $S = 0$. Электроны, как говорят, *спарены*, а символ термина 1S_0 . Согласно формуле (I-4.28) в ионе He^+ энергия электрона (*вторая* энергия ионизации I_2) по модулю в 4 раза больше, чем в атоме водорода, и составляет -54.51 эВ. Некоторое несоответствие связано с приближенным характером указанной формулы, не учитывающей конечные массу и размер ядра, а также релятивистские эффекты.

Можно ли что-либо сказать об энергии каждого электрона в нейтральном атоме He? Строго можно говорить об энергии всей оболочки, т. е. сразу двух электронов. В орбитальном приближении¹¹, которым мы здесь пользуемся, энергии обоих электронов, занимающих одну и ту же орбиталь, следует считать одинаковыми. Полная энергия равна -79.10 эВ. Элементом He завершается не только заполнение $1s$ -оболочки, но и всей K -оболочки (с. 13), поэтому гелий – благородный газ. Его химическая инертность определяется огромной величиной *первой* энергии ионизации $I_1 = 24.59$ эВ.

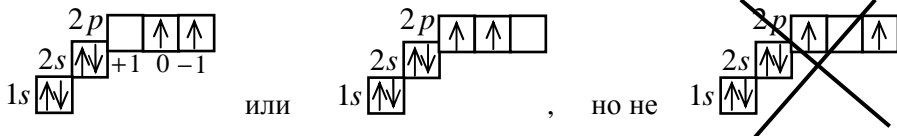
¹¹ Напомним, что вне этого приближения говорить об энергии (и состоянии) отдельного электрона вообще нельзя.

Таблица 4.1.

1 H $1s$							2 He $1s^2$
3 Li $[\text{He}]2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
11 Na $[\text{Ne}]3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$

Начиная с лития, заполняется L -оболочка ($n = 2$), содержащая s - и p -орбитали. Если в атоме водорода (в нерелятивистском приближении) они имеют одинаковую энергию (вырождены), то в любом атоме с числом электронов, большим 1 это не так, причем $E_{ns} < E_{np}$, как показано на рис. 2.1. В данном случае $E_{2s} < E_{2p}$. Главной причиной является различная степень *экранирования* поля ядра «гелиевым остовом» с конфигурацией $1s^2$. Обе орбитали $2s$ и $2p$ частично проникают в область, близкую к ядру, но в первом случае проникновение более значительное. В этом можно убедиться при сравнении графиков функций радиального распределения в атоме водорода, показанных на рис. I-4.9 а б. Видно, что хотя главный максимум распределения для $2s$ -орбитали расположен несколько ближе к ядру, чем *единственный* максимум $2p$ -орбитали, наличие у $2s$ -орбитали более глубоко лежащего максимума означает воздействие на электрон в этой области слабо экранированного поля. В результате $2s$ -электрон испытывает влияние *эффективно* большего заряда ядра, чем $2p$ -электрон, так что энергия $2s$ -орбитали оказывается относительно ниже. Тем не менее, абсолютное экранирование $2s$ -электрона весьма значительно. Об этом можно судить по энергии ионизации $I_1 = 5.32$ эВ (ср. с гелием). Эффективный заряд, в поле которого движется электрон, составляет всего 1.28 при заряде ядра 3. Более подробно об экранировании и проникновении будет рассказано в разделе 5. Электронная конфигурация Li, таким образом, не $1s^2 2p$, а $1s^2 2s$. В атоме бериллия имеется 4 электрона и возникает конфигурация $1s^2 2s^2$. Все электроны спарены, поэтому атом *не* парамагнитен.

При переходе к бору пятый электрон уже должен занять $2p$ -орбиталь, чтобы не нарушался принцип Паули. Далее идет углерод, у которого 6 электронов, 2 из которых находятся на $2p$ -орбиталях. Согласно первому правилу Хунда эти электроны должны иметь параллельные проекции спина, что можно реализовать тремя способами:



Только первые два варианта удовлетворяют второму правилу Хунда. Под ячейками, изображающими p -состояния, показаны возможные значения проекции орбитального момента, т. е. чисел m_l при $l = 1$. Суммарный орбитальный момент L определяется максимально возможной суммой этих чисел. В первых двух случаях получается $L = 1$, а на правой схеме — $L = 0$, что не допускается правилом. Мы уже знаем, что таким образом устанавливается характер атомного терма. Пользуясь сведениями из раздела 3, нетрудно определить, что это будет терм 3P_0 .

В атоме азота три внешних электрона занимают все 3 вырожденных p -уровня, имея параллельные проекции спина. Полный спин атома $S = 3/2$, а орбитальный момент равен 0, поэтому основной терм $^4S_{3/2}$. Далее от кислорода до неона происходит постепенное заполнение p -оболочки до 6 электронов, причем на Ne (следующий после гелия благородный газ) завершается формирование всей замкнутой L -оболочки, вмещающей 8 электронов. Совершенно аналогично заполняется M -оболочка ($n = 3$) в третьем периоде в ряду элементов от щелочного металла Na до благородного газа Ar. Но на этот раз по завершении периода она остается не до конца заполненной.

Нетрудно видеть, что до сих пор, т. е. до атома аргона ($Z = 18$) орбитали располагались по энергии в порядке $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, т. е. соблюдается тот же порядок, что и в атоме водорода: большему числу n отвечает большая энергия. Иначе говоря, заполнение различных состояний происходит очень закономерно: заполняются сначала s -, а потом p -состояния каждого главного квантового числа. Также закономерны и электронные конфигурации ионов этих элементов: каждый ион имеет конфигурацию предыдущего атома. Так, ион Mg^+ обладает конфигурацией атома Na, ион Mg^{2+} — конфигурацией Ne. Те же закономер-

ности имеют место вообще для всех элементов главных подгрупп, т. е. элементов s - и p -блоков периодической системы.

Повторим, что формирование M -оболочки у Ag отнюдь не завершено, так как она может содержать 18 электронов, а пока имеется только 8. Остальные 10 электронов могли бы в дальнейшем занять d -оболочку, впервые появляющуюся при $n = 3$. Так было бы, если бы дальнейшее заполнение происходило в последовательности, которая имеется у орбиталей в водородоподобном атоме. Тогда M -оболочка замкнулась бы при $Z = 28$, т. е. у никеля (Ni). Обладал бы этот элемент свойствами благородного газа, сказать трудно. Во всяком случае, следующий такой газ криптон (Kr, $Z = 36$), как и вообще все инертные газы тяжелее гелия, имеют внешнюю заполненную оболочку с конфигурацией ns^2p^6 , а замкнутые d -оболочки (если они есть) лежат в глубине.

4.2. Элементы 4 периода

Четвертый период, как и следует, начинается с щелочного металла – калия (K, $Z = 19$) и в отличие от 2-ого и 3-его периодов, содержит 18 элементов (на 10 больше). Здесь впервые появляются электроны с главным квантовым числом $n = 4$ и d -электроны.

Таблица 4.2.

s -элементы 4-ого периода	
19	20
K	Ca
[Ar]4s ¹	4s ²

Когда число электронов в атоме становится большим, эффекты экранирования и взаимопроникновения орбиталей могут приводить к сближению уровней энергии состояний с различными главными квантовыми числами. В 4-ом периоде это явление особенно сильно выражено у элементов калия (K) и кальция (Ca). Для них $4s$ -орбитали лежат *ниже* по энергии, чем $3d$ -орбитали. Поэтому в атоме K очередной электрон попадает не в $3d$ -, а в $4s$ -состояние, аналогичное $3s$ -состоянию у Na. Это и объясняет тот факт, что элемент с номером 19 становится щелочным металлом. У элемента Ca $4s$ -оболочка замкнута, что и определяет его принадлежность к щелочноземельным металлам.

Начиная с атома скандия (Sc) энергия $3d$ -орбиталей снова становится ниже, чем у $4s$ -орбиталей и происходит заполнение d -состояний (табл. 4.3). Заметим, что при этом s -электроны, которые появляются у К и Са, *не переходят* на d -орбитали. Это показывает, что приближение независимых электронов (в самосогласованном поле), в котором силовое поле для каждого электрона является сферически симметричным, далеко не достаточно. Необходим гораздо более точный учет электронного отталкивания. В действительности электроны стремятся находиться как можно дальше друг от друга, а вовсе не образовывать сферическое облако. Об этом явлении говорят как *электронной корреляции*, и она может вносить значительный вклад в энергию оболочки.

Другой характерной чертой ряда переходных элементов является «конкуренция» между d - и s -состояниями. Так, у атома хрома (Cr) вместо конфигурации $3d^4 4s^2$, которая должна была возникнуть при продолжении предыдущей закономерности, образуется конфигурация $3d^5 4s^1$ с *наполовину* заполненной d -оболочкой. После никеля (Ni) с 8-ю d -электронами следует атом меди (Cu) с *полностью* заполненной d -оболочкой (с 10-ю электронами). Особая устойчивость атомов с наполовину заполненными внешними оболочками имеет те же причины, что и 1-ое правило Хунда – при параллельных проекциях спина положения электронов (электронных облаков) в пространстве скоррелированы так, что среднее расстояние между ними максимально. Как следствие энергии отталкивания уменьшается и понижает полную энергию атома.

Такое же отсутствие закономерности наблюдается в отношении *ионов* – электронные конфигурации ионов не совпадают с конфигурацией предыдущих атомов. Например, конфигурация иона ванадия $V^+ 3d^4$, а не $3d^2 4s^2$, как у титана (Ti), т. е. при удалении одного из пяти внешних электронов из нейтрального атома V оставшиеся 4 электрона все попадают на d -оболочку, и ни один из них не удерживается на s -оболочке. Эта особенность имеет общий характер: все катионы переходных элементов имеют конфигурацию d -оболочки вида d^k . Здесь особенно наглядно видно, что даже *относительное* расположение определенных орбиталей по энергии зависит не только от числа электронов в оболочке, но и от заряда ядра.

Таблица 4.3.

<i>d</i> -элементы (переходные металлы) 4-ого периода									
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^1$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$

Таблица 4.5.

<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
58	59	60	61	62	63	64
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$4f^36s^2$	$4f^46s^2$	$4f^56s^2$	$4f^66s^2$	$4f^76s^2$	$4f^75d^16s^2$

Таблица 4.5 (продолжение).

<i>f</i> -элементы (лантаниды)						
65	66	67	68	69	70	71
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^96s^2$	$4f^{10}6s^2$	$4f^{11}6s^2$	$4f^{12}6s^2$	$4f^{13}6s^2$	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}5d^16s^2$

В приведенном примере атом Ti и ион V^{+} имеют одинаковое число электронов (как говорят, *изоэлектронные* частицы). Но заряд ядра ванадия на единицу больше и это сказывается на порядке заполнения орбиталей. Очевидно, что с увеличением заряда ядра при сохранении числа электронов понижение энергии *d*-орбиталей оказывается значительней, чем *s*-орбиталей и последние перестают конкурировать.

Надо сказать, что для химии электронное строение катионов металлов *d*-блока важнее, чем конфигурации нейтральных атомов. Эти катионы (например, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{2+}) встречаются в растворах и ионных кристаллах и играют огромную роль в химических реакциях. Электронная конфигурация *d*-оболочки этих и многих других катионов играет определяющую роль в вопросах устойчивости и строения *комплексных* (координационных соединений), при изучении реакций, катализируемых этими соединениями.

В коротком варианте периодической системы переходные металлы помещаются в побочные подгруппы (см. пособие «Основные представления о химии»). Ряд *d*-элементов 4-ого периода заканчивается медью с полностью заполненной *d*-оболочкой. У остальных элементов периода эта оболочка продолжает оставаться замкнутой, как и 4*s*-оболочка, но появляются 4*p*-электроны. Когда их число у Kr достигает шести, эта оболочка также замыкается.

Примерно так же происходит заполнение оболочек электронами в 5-ом периоде. Главное отличие состоит в том, что среди 10-ти переходных элементов 4-ого периода только два элемента (Cr и Cu) имеют на внешней *s*-оболочке по 1 электрону. В 5-ом периоде такая ситуация встречается 6 раз, т. е. у большинства элементов.

Таблица 4.4.

<i>p</i> -элементы 4-ого периода					
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
$3d^{10}4s^24p^1$	$3d^{10}4s^24p^2$	$3d^{10}4s^24p^3$	$3d^{10}4s^24p^4$	$3d^{10}4s^24p^5$	$3d^{10}4s^24p^6$

4.3. Шестой период. Лантаниды.

Данный период интересен тем, что в принадлежащих ему элементах появляются *f*-электроны (табл. 4.5). Впервые это имеет место у церия

(Ce). Предшествующий ему элемент лантан (La) имеет конфигурацию $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. Поскольку емкость f -оболочки равна 14, то число элементов в данном периоде на 14 больше, чем в предыдущем – 32 элемента. Здесь мы рассмотрим только те элементы, в которых идет последовательное заполнение f -состояний. Как и у d -элементов, оно происходит не вполне регулярным образом, но на этот раз характеризуется конкуренцией между $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -состояниями. d -Электроны могут перемещаться на f -орбиталь с образованием конфигураций f^7 и f^{14} , обладающих меньшей энергией. Например, основным состоянием атома гадолиния (Gd) является $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$, а не $[\text{Xe}]4f^6 5d^2 6s^2$.

Химические свойства атомов, в частности валентность и типичные степени окисления, которые они могут иметь в составе соединения, зависят главным образом от внешних областей электронных оболочек. В этой связи очень существенна особенность d - и f -состояний, состоящая в том, что в них электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. Поэтому при заполнении $4f$ -состояний в ряду элементов Ce – Lu добавляемые электроны слабо сказываются на химических свойствах, т. е. все они химически подобны друг другу и элементу La. Именно по этой причине данная группа элементов носит название *лантаниды* (или *редкоземельные элементы*) и выделяются в отдельную совокупность в периодической таблице. В некоторых вариантах таблицы La также помещается в этот ряд в качестве элемента, который его начинает. Аналогично 14 элементов ряда тория (Th) называют актинидами, а предшествующий им элемент актиний (Ac) тоже можно поместить в начало ряда.

Теперь можно дать полный перечень орбиталей *нейтральных атомов* в том порядке, в котором они фактически заполняются:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s \\ < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d \sim 5f \dots$$

В заключение сделаем еще одно замечание. В классификации элементов по принадлежности к d - и f -блокам может применяться физический и химический подход. Рассмотрим снова ряд переходных металлов 4-ого периода (табл. 4.3). При физическом подходе элементы Cu и Zn следовало бы исключить из d -блока и переместить в разряд главных подгрупп, поскольку в них d -оболочка уже полностью заполнена. Точно также элементы иттербий (Yb) и лютеций (Lu) можно считать при-

надлежащими ряду платины (Pt) и золота (Au) на том основании, что у всех у них имеется замкнутая оболочка f^{14} . Однако периодическая система Менделеева в любом ее варианте построена по химическому принципу, на основе химического сходства элементов. С химической точки зрения совершенно не оправдано помещать в одну группу с щелочными металлами медь, серебро или золото, несмотря на то, что у них внешняя оболочка (s^1) имеет одну и ту же конфигурацию.

5. Приближение независимых электронов

Теория обычно строится путем последовательных уточнений, начиная со схематических моделей. Так, на начальной стадии для оценки электронной энергии атома принимается, что каждый электрон испытывает только некоторое эффективное притяжение к ядру. Такие представления позволяют объяснить ряд свойств, например оболочечную структуру атомов и их размер. Затем для получения более подробных сведений об энергетических уровнях используют все более реалистичские выражения для энергии взаимодействия. Если считать, что электроны движутся только под действием кулоновского притяжения к ядру ($F = -eZ/r^2$), то их энергетические уровни (с одинаковым набором для всех электронов) зависят только от главного квантового числа n . Среднее расстояние электрона от ядра зависит в основном от n и быстро увеличивается с ростом n (первая формула в I-(4.33)). При сделанном предположении электроны образуют оболочки в порядке увеличения n с числом состояний n^2 , а с учетом спиновых состояний – $2n^2$. Подобная оболочечная структура привела бы к тому, что в n -ом горизонтальном ряду (периоде) периодической системы находилось бы всегда $2n^2$ элементов (2, 8, 18, 32, 50, 72, ...). В действительности периодическая система выглядит несколько иначе (2, 8, 8, 18, 18, 32), что объясняется отличием средней силы притяжения от кулоновской.

5.1. Экранированный и центробежный потенциалы.

Потенциальная энергия каждого электрона в атоме (которая записывается точно так же, как в классической механике), находящегося в определенной точке пространства, в каждый момент времени зависит от положения всех других электронов в этот момент:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (5.1)$$

Тем не менее, в приближении независимых электронов принимается, что потенциальная энергия электрона зависит только от его расстояния r от ядра, как будто распределение плотности всех остальных $N - 1$ электронов *сферически симметрично* и не зависит от положения рассматриваемого электрона. В этих условиях сила, действующая на электрон на расстоянии r от ядра, определяется законом Кулона, в котором заряд ядра Z должен быть заменен на заряд, складывающийся из Z и отрицательного заряда той части электронной плотности, которая находится в пределах сферы радиуса r (рис. 5.1). При этом результирующий заряд $Z_{\text{эфф}}$ можно считать сосредоточенным на ядре, а электронная плотность за пределами сферы не оказывает никакого влияния на рассматриваемый электрон. Пусть $\rho(r)$ – плотность заряда, создаваемая всеми остальными электронами. Тогда сила притяжения равна

$$F(r) = -\left[Z - \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') dr' \right] \frac{e^2}{r^2}. \quad (5.2)$$

Потенциальную энергию электрона найдем интегрированием силы в пределах от ∞ до r , прибегнув при этом к интегрированию по частям:

$$U(r) = -\left[Z - \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') dr' \right] \frac{e^2}{r} + e^2 \int_r^\infty 4\pi r' \rho(r') dr'. \quad (5.3)$$

Интеграл, стоящий внутри скобок, называется *константой внутреннего экранирования* (σ). Сами же скобки представляют собой эффективный заряд ядра $Z_{\text{эфф}}$. Величина σ описывает влияние электронов внутри сферы (которое сводится к уменьшению эффективного заряда ядра) и обращается в нуль при $r \rightarrow 0$, а при $r \rightarrow \infty$ стремится к зарядовому числу атомного «остова» $Z - 1$, так что $Z_{\text{эфф}}$ стремится к единице. Расстояние r_0 , при котором константа σ достигает значения, близкого к пределу на бесконечности, можно интерпретировать как радиус атома. Оказывается, что для всех атомов этот радиус составляет около 1 \AA . По-

следний член в правой части (5.3) представляет потенциальную энергию *внешнего экранирования*.

Таблица 5.1. Эффективные заряды $Z_{\text{эфф}}$ ядер (расчет методом ССП)

Z 1s	H 1 1.00							He 2 1.69
Z 1s 2s 2p	Li 3 2.69 1.28 -	Be 4 3.68 1.91 -	B 5 4.68 2.58 2.42	C 6 5.67 3.22 3.14	N 7 6.66 3.85 3.83	O 8 7.66 4.49 4.45	F 9 8.65 5.13 5.10	Ne 10 9.64 5.76 5.76
Z 1s 2s 2p 3s 3p	Na 11 10.63 6.57 6.80 2.51 -	Mg 12 11.61 7.39 7.83 3.31 -	Al 13 12.59 8.21 8.96 4.12 4.07	Si 14 13.57 9.02 9.94 4.90 4.29	P 15 14.54 9.82 10.96 5.64 4.89	S 16 15.52 10.63 11.98 6.37 5.48	Cl 17 16.52 11.43 12.99 7.07 6.12	Ar 18 17.51 12.23 14.01 7.76 6.76

Электронная плотность заряда $\rho(r)$ и потенциальная энергия $U(r)$ может быть найдена методом самосогласованного поля Хартри (ССП). В этом методе задаются пробной функцией $U_0(r)$ и численно решая квантово-механическую задачу, вычисляют суммарную плотность $\rho_1(r)$ и новый потенциал $U_1(r)$ согласно уравнению (5.3). Если выбор $U_0(r)$ был удачен, то найденный потенциал согласуется с ним. В противном случае процедуру повторяют до тех пор, пока не будет получено удовлетворительное согласие. Строго говоря, плотность $\rho(r)$ зависит от состояния электрона, экранирование которого рассматривается. Однако на практике часто используют среднюю функцию $\rho(r)$ по всем состояниям. На рис. 5.1 показано проникновение внешней 3s-орбитали атома Na в электронный остов, отвечающий предыдущему элементу Ne. Энергия орбитали зависит не только от распределения электронной плотности в остоле, но и от пространственных свойств самой орбитали: очевидно, что сила поля вблизи ядра менее искажена экранированием и больше похожа на кулоновскую. Поэтому, если плотность вероятности волновой функции электрона значительна на малых расстояниях, то это

сильнее скажется на энергии орбитали, чем для случая, когда вероятность проникновения электрона к ядру небольшая. Это наглядно видно

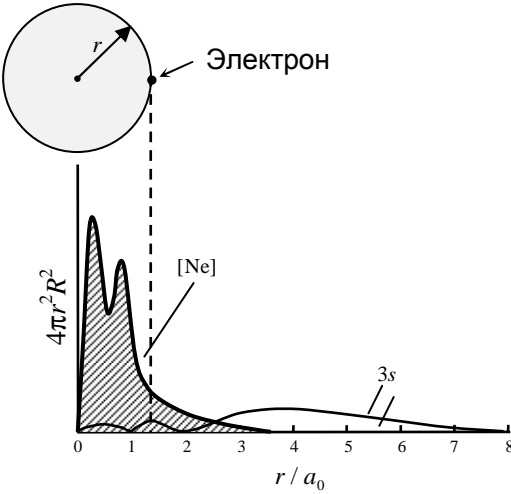


Рис. 5.1.

замкнутой оболочкой $1s$.

Выбрав экранированный потенциал $U(r)$, можно записать уравнение Шредингера (I-4.13) для любого независимого электрона в атоме в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \psi + \left[U(r) + \frac{|\vec{l}|^2}{2m_e r^2} \right] \psi = E\psi, \quad (5.4)$$

Каждой волновой функции электрона следует приписать квантовые числа n_r , l , m_l , а также m_s . Но как мы знаем, в приближении ССП по аналогии с водородоподобным атомом пользуются главным квантовым числом n вместо радиального числа n_r , хотя это и не совсем законно, но допустимо ввиду того, что взаимодействие электронов носит характер возмущения по отношению к взаимодействию электронов с ядром. Таким образом, полное обозначение волновой функции (без времени) в сферических координатах имеет вид $\psi_{nlm_l m_s}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \cdot \chi_{m_s}$, где R – радиальная, а χ – спиновая части волновой функции. Что каса-

из данных табл. 5.1, где приведены эффективные заряды ядер легких элементов для различных типов орбиталей. Так, в атоме углерода (C) при полном заряде ядра 6 он «воспринимается» $2s$ -орбиталью как 3.22, а $2p$ -орбиталью – как 3.14, поскольку волновые функции p -типа менее глубоко проникают вглубь атома, чем функции s -типа. Сравнение эффективных и истинных зарядов показывает, что поле ядра достаточно сильно экранируется

ется собственных значений энергии (энергетических уровней), которые получаются решением уравнения (5.4), то в данном приближении они зависят только от чисел n и l , т. е. $E = E_{nl}$.¹² Квадрат орбитального момента электрона, стоящий в центробежной энергии¹³ (второе слагаемое в квадратных скобках) равен $|\vec{l}|^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Зависимость энергии от орбитального числа l в некоторых случаях оказывается чувствительной функцией атомного номера (Z), что как мы увидим ниже, может объяснить ряд важных черт периодической системы элементов.

Состоянию с радиальной функцией R_{nl} отвечает среднее значение расстояния электрона от ядра

$$\bar{r}_{nl} = \int_0^{\infty} r R_{nl}^2(r) dr, \quad (5.5)$$

которому можно приписать среднюю константу экранирования

$$\sigma_{nl} = \int_0^{\bar{r}_{nl}} \rho(r) 4\pi r^2 dr, \quad (5.6)$$

эффективный заряд ядра

$$(Z_{\text{эфф}})_{nl} = Z - \int_0^{\bar{r}_{nl}} \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (5.7)$$

и эффективную потенциальную энергию внешнего экранирования

¹² Напомним, что в водородоподобных атомах энергия электрона является функцией одного числа n .

¹³ Мы пользуемся устоявшейся терминологией. Данную величину не следует смешивать с центробежной энергией, возникающей в *неинерциальных* системах отсчета в связи с появлением (фиктивных) *сил инерции*, одной из которых является *центробежная сила*. Наша задача рассматривается в *инерциальной* системе, где такие силы отсутствуют. Укажем также, что «настоящая» центробежная энергия, хотя и выражается той же формулой, имеет противоположный знак. Вклад центробежной энергии в эффективное поле движения электрона в атоме имеет характер «отталкивания». См. также I-4.2.

$$(U_{\text{внеш}})_{nl} = e^2 \int_{\bar{r}_{nl}}^{\infty} \rho(r) 4\pi r dr. \quad (5.8)$$

Все это дает возможность выразить энергию электрона в форме собственных значений водородоподобного атома, но с параметром экранированного потенциала:

$$E_{nl} = -\frac{m_e Z_{\text{эфф}}^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} + U_{\text{внеш}}. \quad (5.9)$$

Отсюда видно, что роль внешней энергии экранирования заключается в установлении шкалы энергетических уровней, поскольку нулевой уровень этой шкалы должен соответствовать значению потенциальной энергии при $r = \infty$.

Обозначим число электронов в каждой оболочке (эквивалентные электроны) через N_{nl} , тогда полная электронная энергия атома, будучи в рассматриваемом приближении суммой энергий отдельных электронов, выразится формулой

$$E = \sum_{nl} N_{nl} E_{nl}. \quad (5.10)$$

Мы знаем, что состояния отдельных электронов в экранированном потенциальном поле $U(r)$ идентифицируется набором квантовых чисел (n, l, m_l, m_s). Следовательно, в приближении независимых электронов стационарное состояние атома в целом должно описываться N -кратным числом таких наборов. Согласно принципу Паули среди них не может быть совпадающих наборов. Например, одно из возбужденных состояний атома бериллия (Be, 4 электрона) характеризуется четырехкратным набором $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$ $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ $(2, 0, 0, \frac{1}{2})$ $(2, 1, 1, \frac{1}{2})$. Как следует из формулы (5.10), энергия всего атома зависит только от числа N_{nl} и не зависит от выбора значений m_l и m_s в N -кратном наборе. Иначе говоря, все состояния атома, характеризующиеся одной и той же электронной конфигурацией, в этом приближении *вырождены*. Способ подсчета кратности вырождения был рассмотрен в разделе 2. Как мы уже знаем, более точный учет взаимодействий частиц в атоме приводит к частичному расщеплению вырожденных уровней полной энергии.

5.2. Модель независимых электронов и периодический закон.

Приближение независимых электронов позволяет объяснить основные особенности периодической системы элементов.

1) Характерной чертой электронных конфигураций основного состояния атомов, принадлежащих к одной группе, является одинаковое число электронов в самой внешней оболочке. У всех таких оболочек одно и то же квантовое число l . Этим объясняется сходство спектроскопических и химических свойств элементов группы.

2) В ряду элементов (периоде) с возрастающим числом электронов в той же оболочке наблюдается постепенное увеличение энергии ионизации. Это обусловлено возрастанием притяжения к ядру, в результате чего каждый одноэлектронный энергетический уровень E_{nl} понижается с ростом Z . С началом заполнения новой оболочки энергия ионизации резко падает.

Атомы химически инертных элементов выделяются тем, что внешние воздействия не должны заметно сказываться на основном состоянии атома. Это говорит о том, что оно должно быть *невырожденным*, т. е. соответствующая электронная конфигурация должна содержать только замкнутые оболочки. Кроме того, такой атом не должен иметь состояний с низкой энергией возбуждения, т. е. уровней, лежащих близко к основному. Оба эти условия удовлетворяются в атомах благородных газов, конфигурация основного состояния которых состоит только из полностью заполненных оболочек. Хотя у щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Sr, Ba), являющихся химически активными металлами, все оболочки тоже замкнуты (конфигурация внешних электронов ns^2), энергия перехода $ns^2 \rightarrow ns^1p^1$ у них мала и составляет всего лишь несколько электрон-вольт. Тем самым нарушается второе условие инертности.

Некоторые важные особенности строения периодической системы, в частности существование переходных и редкоземельных элементов, можно объяснить резкой зависимостью одноэлектронных собственных значений энергии от атомного номера. Для некоторых таких атомов дело обстоит так, что энергии E_{nl} с различными парами индексов n, l (например, E_{4s} и E_{3d}) приблизительно одинаковы, т. е. уровни *приближенно вырождены*. Квантовая механика предсказывает, что уровни с близкими энергиями, точнее состояния, отвечающие этим уровням,

имеют склонность к «перемешиванию», они как бы «взаимодействуют». В результате может размываться сама идея электронной конфигурации основного состояния. Для лучшего понимания сказанного следует рассмотреть потенциальные функции радиального движения электронов в сложных атомах.

Начнем, однако, со случая водородоподобных атомов. На рис. 5.2 изображены кривые эффективной потенциальной энергии, которая стоит в квадратных скобках в уравнении Шредингера (5.4) для радиальной составляющей движения, при трех значениях орбитального числа l (0, 1 и 2). Выбор заряда ядра $Z=21$ соответствует скандию (Sc), т. е. речь идет об ионе Sc^{20+} . При наличии только одного электрона энергия $U_{\text{эфф}}(r)$ представлена кулоновским $U_{\text{кул}}(r) = -Ze^2/r$ и центробежным $\hbar^2 l(l+1)/2m_e r^2$ вкладом. Второй из них, отличный от нуля при $l \neq 0$, имеет характер отталкивания, которое противодействует кулоновскому притяжению.¹⁴ В силу

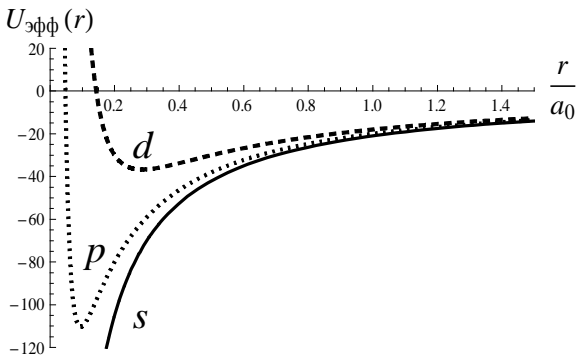


Рис. 5.2.

$l(l+1)/Z$ боровских радиусов (a_0) преобладает сила притяжения. В результате получается кривая с одним минимумом (потенциальная яма), которая и определяет вид радиальной части волновых функций $R(r)$ и уровни энергии электрона.¹⁵ В интервале от 0 до r_{min} кривая быстро,

¹⁴ В отличие от кулоновского потенциала, центробежный потенциал не зависит от заряда ядра.

¹⁵ Стоит отметить, что благодаря большому заряду ядра и полному отсутствию экранирования минимум потенциальной кривой расположен намного ближе к ядру и является гораздо более глубоким, чем в атоме водорода.

почти вертикально, спадает, а затем начинает подниматься, асимптотически приближаясь к нулю.

Обратим внимание, что для s - и p -состояний эти кривые в своей возрастающей части проходят очень близко друг к другу. Это означает, что в этих состояниях электрон в среднем находится примерно на одинаковых расстояниях от ядра. Кривая же для d -состояний располагается значительно левее; ограничиваемая ею *классически доступная* область радиального движения заканчивается существенно ближе к ядру при той же полной энергии электрона. Иными словами, в d -состояниях электрон в основном находится заметно ближе к ядру, чем в s - или p -состояниях. В еще большей степени это выражено у кривых для f -состояний, не показанных на рисунках.

Функции $R(r)$, $R^2(r)$, а также функции радиального распределения $P(r) = 4\pi r^2 R^2(r)$, описывающие плотность вероятности нахождения электрона на определенном расстоянии от ядра, показаны на рис. 5.3, 5.4 и 5.5. В единственном случае, когда $l = 0$ (s -состояния) минимум у функции $U_{\text{эфф}}$ отсутствует, что приводит к отличному от нуля значению $R(0)$. На кривых $P(r)$ описанная выше особенность d -состояний проявляется в том, что главные максимумы для s - и p -состояний расположены значительно дальше от ядра, чем для d -состояния. В водородоподобном атоме все эти обстоятельства не приводят к различию в энергиях s -, p -, d - и f -орбиталей: мы знаем, что соответствующие им уровни

вырождены, т. е. имеют одинаковую энергию. Однако в многоэлектронных достаточно *тяжелых* атомах (с большим зарядом Z) они имеют принципиальное значение, приводя к быстрой зависимости энергии d -состояний от числа Z и, как следствие, к изменению

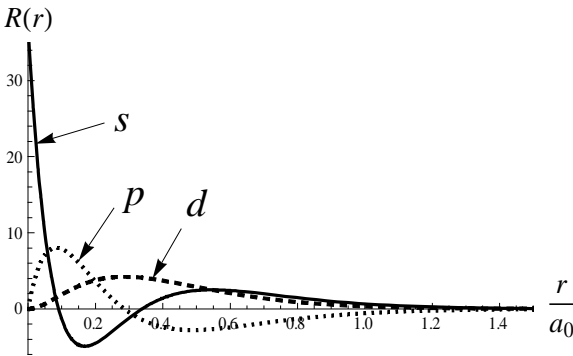


Рис. 5.3.

порядка заполнения состояний электронами. Следует при этом иметь в виду, что замена кулоновского поля ядра на экранированное поле из-

меняет вид радиальных волновых функций, но качественно зависимость остается более или менее неизменной. Что же касается потенциальной кривой, то здесь могут произойти качественные изменения. Это связано с зависимостью эффективного заряда ядра $Z_{\text{эфф}}$ от расстояния r .

Уже говорилось, что в нейтральном атоме со многими электронами для выбранного электрона на большом расстоянии эффективный заряд приближенно равен 1 ($\sigma \approx Z - 1$). В данном случае это расстояние порядка $l(l + 1)$ боровских радиусов, т. е. в Z раз больше, чем в водородоподобном атоме. Для $3d$ -электрона это соответствует $\approx 6a_0$. Можно ска-

зать, что на таких расстояниях экранированный потенциал почти такой же, как у атома водорода, так что преобладает притяжение. На меньших расстояниях от ядра, порядка 2–3 боровских радиусов, константа внутреннего экранирования по-прежнему близка к $Z - 1$ и преобладает

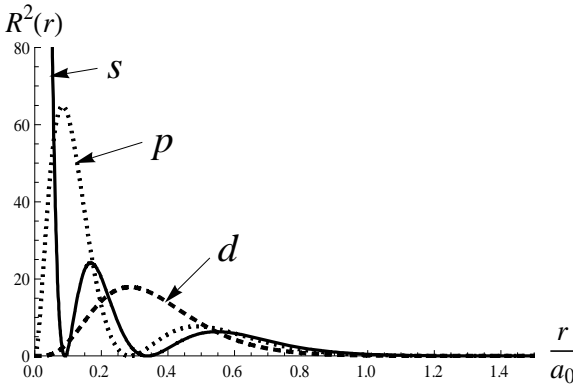


Рис. 5.4.

(при $l > 1$) центробежный потенциал, т. е. отталкивание, поскольку он быстро растет с уменьшением r . При дальнейшем приближении к ядру экранирование быстро ослабевает и снова преобладает притяжение к ядру. Таким образом, результирующий потенциал характеризуется *двумя минимумами*, что проиллюстрировано на рис. 5.6 для $3d$ -электрона в атомах Ag и Sc. Этот выбор элементов с близкими атомными номерами обусловлен тем, что для них небольшое изменение атомного номера играет важную роль. Электрон, состояние которого отвечает орбитальным квантовым числам $l \geq 2$, может находиться в любой из этих впадин.¹⁶ Внешняя впадина неглубока, так что находящийся в

¹⁶ Имеется в виду, что электронная плотность в основном сосредоточена в классически доступной области, ограниченной ниспадающей ветвью потенциальной кривой слева и восходящей частью — справа. Напомним, что квантовая

ней электрон обладает (средними) потенциальной и кинетической энергией порядка 1 эВ. Другими словами, энергия связи такого электрона на порядок меньше, чем у электронов в основном состоянии. Поэтому состояние атома, характеризующееся высокой плотностью электронов в области внешней впадины, будет *возбужденным состоянием*. Внутренняя впадина всегда сравнительно узка и глубока. Электрон может находиться в ней, если притяжение к ядру достаточно велико для того, чтобы во впадине существовал, по крайней мере, один энергетический уровень.

Если вблизи некоторых Z как глубина внутренней впадины, так и высота барьера между минимумами очень резко зависят от атомного номера, то быстрые изменения результирующего потенциала при переходе от одного элемента к другому приводят к быстрым изменениям одноэлектронных энергетических уровней. На рис. 5.7 видно резкое

уменьшение энергии уровня $3d$ при изменении Z от 20 до 25. С помощью результатов, показанных на рисунке, можно интерпретировать некоторые характерные изменения свойств элементов при движении по периодической системе. В частности, принадлежность Ag к благородным (инертным) газам

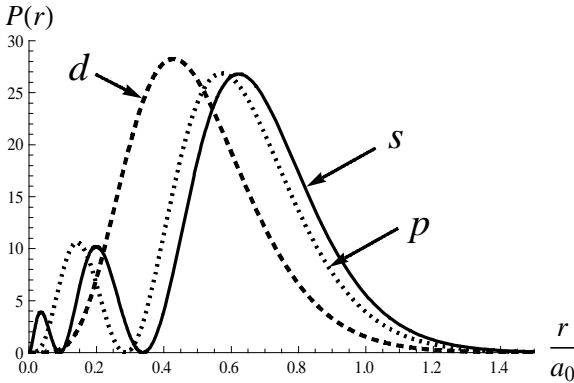


Рис. 5.5.

становится понятной ввиду наличия при $Z = 18$ широкой энергетической щели (показана двусторонней стрелкой) между уровнем основного состояния E_{3p} и ближайшим уровнем E_{4s} . При $Z = 18$ уровень E_{3d} расположен все еще выше, чем E_{4s} . Это происходит потому, что внутренняя впадина, показанная для Ag на рис. 5.7, недостаточно глубока для того, чтобы в ней удержался электрон с орбитальным квантовым числом

механика не запрещает проникновение частиц и в классически недоступную область.

$l = 2$; поэтому максимум плотности $3d$ -электронов лежит в неглубокой внешней впадине. Для Sc ($Z = 21$) внутренняя впадина гораздо глубже и барьер между впадинами ниже. И действительно, в этом случае во внутренней впадине может находиться электрон, о чем говорит присутствие $3d$ -электрона в конфигурации основного состояния атома скандия, который становится уже переходным элементом. На рисунке видно резкое понижение уровня $3d$ при $Z > 20$.

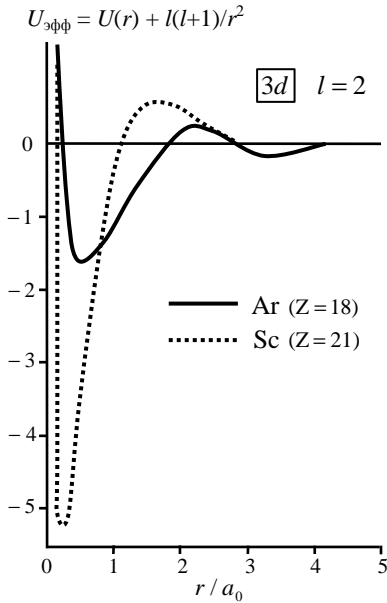


Рис. 5.6.

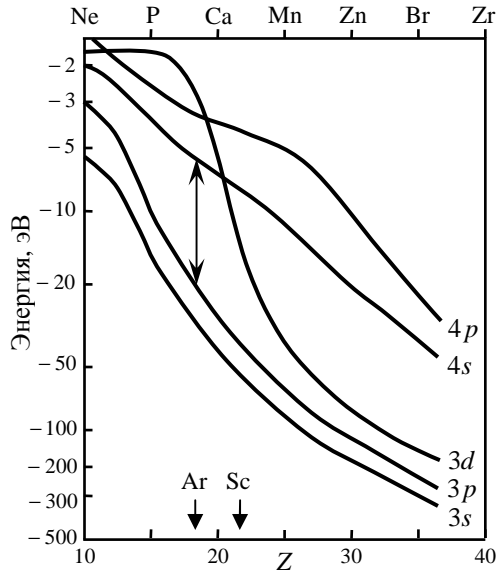


Рис. 5.7.

Таким образом, замена кулоновского поля ядра на самосогласованное поле в приближении независимых электронов, будучи весьма приближенной формой учета межэлектронного отталкивания, приводит к результатам, с помощью которых можно объяснить многие важные особенности периодической системы и химические свойства элементов. Вместе с тем эта теория не в состоянии объяснить, например, особую устойчивость наполовину заполненных электронных оболочек, а также дает очень неточные значения полной энергии атома. Одна из главных причин заключается в том, что сферическое поле совершенно

не учитывает стремление электронов находиться как можно дальше друг от друга, протекающее из наличия у них полуспинного спина.

6. Эффекты, обусловленные принципом неразличимости

6.1. Спин и пространственная корреляция электронов.

Задумавшись над вопросом, почему конденсированное вещество сопротивляется внешнему давлению, т. е. имеет сжимаемость, которая остается конечной даже при стремлении к нулю абсолютной температуры. Одна из причин заключается в существовании соотношения неопределенности, которое приводит к тому, что ограничение движения частиц в пространстве определенным объемом вызывает соответствующее увеличение среднего импульса частиц, а значит и их кинетической энергии. Так, одиночная частица, помещенная в трехмерную «потенциальную яму» с бесконечно высокими стенками (объем, ограниченный непроницаемой для частицы поверхностью), не может покоиться и оказывает на граничную поверхность некоторое среднее давление. Мы знаем, что указанный квантовый эффект объясняет устойчивость электронов в атоме и его конечный размер (см. I-1.1). Однако соотношения неопределенности не достаточно для того, чтобы понять, почему электронные оболочки атомов «сопротивляются» взаимному проникновению. Более того, данное свойство присуще не только атомам, но и электронам в составе атома: в противном случае при движении по периодической системе элементов увеличивающийся заряд ядра «стягивал» бы электроны атомов, несмотря на экранирование, во все меньший объем, что противоречит фактам. Это наглядно видно из табл. 6.1, где приведены металлические радиусы¹⁷ некоторых атомов *s*- и *p*-блоков, расположенные в периодической системе примерно по диагонали. Тот факт, например, что атом лития имеет столь большой радиус по срав-

¹⁷ Эта величина соответствует половине кратчайшего межъядерного расстояния в кристаллической решетке металла, характеризующейся координационным числом 12 (каждый атом окружен 12-ю другими ближайшими атомами).

нению с атомом гелия (0.029 нм) свидетельствует о том, что один из его электронов находится в *возбужденном* состоянии с $n > 1$ ¹⁸.

Таблица 6.1.

Элемент	Li	Mg	Ga	Sn	Bi
Z	3	12	31	50	83
$r_{\text{мет}}, \text{ нм}$	0.155	0.160	0.139	0.158	0.182

Противодействие взаимопроникновению связано с другим свойством электронов – подчинением их принципу Паули, вытекающему в конечном итоге из принципа неразличимости частиц. Явление состоит в том, что электрон, движение которого ограничено определенной областью пространства, как бы стремится «выдавить» из этой области другой электрон, проекция спина которого имеет то же самое направление. Другими словами, если электроны с «параллельными» спинами вынуждены находиться в одной области пространства, то их кинетическая энергия возрастает. В этом смысле взаимопроникновение вызывает ту же реакцию, что и ограничение движения одиночного электрона определенной областью пространства. Подчеркнем, что речь идет об эффекте, причиной которого не является взаимное электростатическое отталкивание электронов, хотя оно и имеет место. Перед дальнейшим чтением следует заново проработать раздел I-3.7.

6.2. Волновые функции двух тождественных электронов.

Рассмотрим квантово-механическую систему из двух электронов, причем будем сначала предполагать, что их *силовое* взаимодействие полностью отсутствует, т. е. в этом отношении электроны независимы. Обозначим спиновую часть волновой функции системы через $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$, а координатную часть – через $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Электроны с их полуцелым спином ($s = 1/2$) подчиняются статистике Ферми, поэтому полная волновая функция системы $\psi(\xi_1, \xi_2) = \chi(\sigma_1, \sigma_2)\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ должна быть непременно *антисимметрична* относительно перестановки частиц. Функции ϕ по-

¹⁸ В приближении независимых электронов можно помещать электрон в возбужденное состояние (в данном случае $2s$), хотя атом в целом находится в основном состоянии.

лучаются решением уравнения Шредингера, но в действительности из этого набора функций квантовые состояния осуществляются только теми, которые отвечают указанному выше требованию. Каждому уровню энергии соответствует одно определенное значение полного спина системы: $S = 0$ (синглетное состояние) или $S = 1$ (триплетное состояние). Анализ свойств спиновой волновой функции χ показывает, что при перестановке частиц со спином s она умножается на $(-1)^{2s-S}$, в нашем случае на $(-1)^{1-S}$. С другой стороны, полная функция ψ должна умножаться на $(-1)^{2s}$, т. е. на $+1$ при целом s и на -1 при полуцелом, в нашем случае на -1 . Отсюда следует, что симметрия координатной волновой функции по отношению к перестановке частиц определяется множителем $(-1)^S$, зависящим только от полного спина. Таким образом, координатная функция системы двух электронов симметрична при четном полном спине и антисимметрична при нечетном значении этой величины. Все эти результаты сведены в табл. 6.2, где значками $(+)$ и $(-)$ помечены симметричные и антисимметричные функции соответственно.

Каким образом свойства симметрии волновых функций сказываются на энергетическом спектре системы? Пусть, например, нас интересуют триплетные состояния ($S = 1$). Для них $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ антисимметрична; это означает, что функция имеет узлы (обращается в нуль при $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$).

Таблица 6.2.

	$\chi(\sigma_1, \sigma_2)$	$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$
$S = 0$	$(-)$	$(+)$
$S = 1$	$(+)$	$(-)$

Далее, если у волновой функции существует узел в точке $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, то тесное сближение двух электронов менее вероятно, чем при расположении узла в какой-либо другой точке. Поскольку электроны отталкиваются,

увеличение среднего расстояния между ними ведет к уменьшению средней потенциальной энергии. Этот эффект отсутствует для синглетных состояний ($S = 0$), поскольку координатная волновая функция должна быть симметричной и узел в указанной точке отсутствует (спиновая характеристика состояния не препятствует сближению электронов). Мы видим таким образом, что, действительно, электроны с параллельными спинами «стремятся» находиться дальше друг от друга. Отсюда можно заключить, что энергия триплетного уровня несколько меньше энергии соответствующего синглетного уровня. Другими сло-

вами, имеет место зависимость возможных значений энергии системы от ее полного спина, причем эта зависимость лишь опосредованно связана с силовым взаимодействием электронов. Как мы знаем (часть I, с. 45), этот специфический, чисто квантовый эффект называется *обменным взаимодействием*. Оно не является следствием наличия какого-то особого силового поля.

Представление полной волновой функции ψ в виде произведения спиновой и координатной частей ϕ и χ возможно в нерелятивистском приближении. При независимых электронах каждый из этих сомножителей в свою очередь распадается на произведение волновых функций отдельных электронов. Для i -ого электрона имеем $\psi_i = \phi_i(\vec{r}_i)\chi_i(\sigma_i)$. Дискретная спиновая переменная принимает два возможных значения $\sigma = \pm 1/2$. Приняты обозначения $\chi(+1/2) \equiv \alpha$, «спин вверх» (\uparrow), $\chi(-1/2) \equiv \beta$, «спин вниз» (\downarrow). В этих обозначениях две составляющие полной волновой функции одиночного электрона имеют вид $\psi_i = \phi_i(\vec{r}_i)\alpha(i)$ и $\bar{\psi}_i = \phi_i(\vec{r}_i)\beta(i)$. По аналогии с одноэлектронными координатными функциями, волновые функции электрона с учетом спина называют *спин-орбиталями*. Если два электрона, отличаются только спиновой компонентой волновой функции (α и β), то они называются *спаренными*. Это определение соответствует обычному представлению о спаренных электронах. Система, состоящая только из спаренных электронов, является системой с замкнутыми оболочками.

Полная волновая функция системы должна быть составлена из спин-орбиталей таким образом, чтобы она была антисимметричной относительно перестановки электронов, что обеспечивается формулой (I-3.21). В новых обозначениях имеем

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\alpha(1)\beta(2) - \phi_2(\vec{r}_1)\phi_1(\vec{r}_2)\beta(1)\alpha(2)]. \quad (6.1)$$

В более компактном (и наглядном) виде данное выражение можно переписать с помощью детерминанта, называемого *определителем Слэтера*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{r}_2)\alpha(2) \\ \phi_2(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (6.2)$$

$$\Psi_{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \\ \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \varphi^{(-)}\chi^{(+)},$$

$$\Psi_{\delta} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{2s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \varphi^{(-)}\chi^{(+)},$$

$$\Psi_{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{2s}(1)\alpha(1) & \varphi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{2s}(1)\beta(1) & \varphi_{2s}(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{2s}(1)\varphi_{2s}(2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \varphi^{(+)}\chi^{(-)}.$$

Функции Ψ_a и Ψ_e имеют симметричную пространственную и антисимметричную спиновую часть и описывают синглетные состояния ($S = 0$). Остальные функции, наоборот, характеризуются антисимметричной пространственной и симметричной спиновой частями, что отвечает триплетным состояниям ($S = 1$). Функции Ψ_{ε} и Ψ_{δ} определяют тождественные состояния, поэтому полная волновая функция является их линейной комбинацией, например

$$\Psi = \Psi_{\varepsilon} + \Psi_{\delta} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1) & \varphi_{1s}(2) \\ \varphi_{2s}(1) & \varphi_{2s}(2) \end{vmatrix}.$$

Таким образом, для рассмотренных состояний можно написать четыре различные *спиновые* функции, три из которых симметричны относительно перестановки электронов и отвечают триплетным атомным термам, а одна антисимметрична и описывает синглетные термы:

$\alpha(1)\alpha(2)$	}	Симметричные	$S = 1$
$\beta(1)\beta(2)$		Триплетные термы	3S
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$			
$\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$	}	Антисимметричные Синглетные термы	$S = 0$ 1S

В общем случае совокупность спиновых волновых функций, относящихся к состояниям с определенной мультиплетностью (имеющим определенный полный спин S), изображает $2S + 1$ спиновых состояний, которые отличаются друг от друга проекциями S_z полного спина на некоторую ось в пространстве. При пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием все эти состояния имеют одинаковую энергию, т. е. образуют вырожденный уровень. В нашем случае для триплетных состояний проекции S_z могут иметь значения $-1, 0, +1$. Данные состояния обязательно принадлежат трижды вырожденному уровню энергии, поскольку мы рассматривали только такие термы атома гелия, для которых полный момент импульса $L = 0$. Для синглетных состояний возможно, разумеется, только одно значение $S_z = 0$.

6.3. Орто- и парагелий.

Опытные данные по спектрам испускания гелия свидетельствуют о наличии у этого элемента двух различных наборов атомных термов. Дело обстоит так, как будто гелиевый газ является смесью двух веществ; в свое время эти «вещества» были названы *парагелием* и *ортогелием*. В действительности это не разные вещества и даже не разные формы одного вещества, а две совокупности атомов, характеризующихся состояниями с различной мультиплетностью, т. е. различным полным спином S . Атомы парагелия находятся в синглетных состояниях ($S = 0$), а атомы ортогелия – в триплетных состояниях ($S = 1$). Оптические переходы между состояниями различного типа¹⁹, сопровождающиеся испусканием или поглощением световых квантов, сопряжены с «переворачиванием» спина электрона и поэтому крайне маловероятны. Соответствующие линии в спектре имеют очень малую интенсивность. Все это делает возможным достаточно длительное сосуществование в одном сосуде атомов орто- и парагелия. Основное состояние атома He с энергией -24.6 эВ (относительно свободных электронов и ядра) относится к парагелиевому набору энергетических уровней и лежит примерно на 20 эВ ниже любого другого уровня. С этой точки зрения ортогелий можно назвать *метастабильной* формой; ее превращение в парагелий (стабильную форму) происходит почти исключительно

¹⁹ Такие переходы называют *интеркомбинационными*.

благодаря столкновениям атомов газа между собой и со стенками сосуда. Оптический спектр парегелия не обладает тонкой структурой (см. с. 7–8), что говорит о противоположных проекциях спинов электронов ($S = 0$). Напротив, для ортогелия характерна тонкая структура и это согласуется с параллельным направлением проекций спина электронов ($S = 1$).

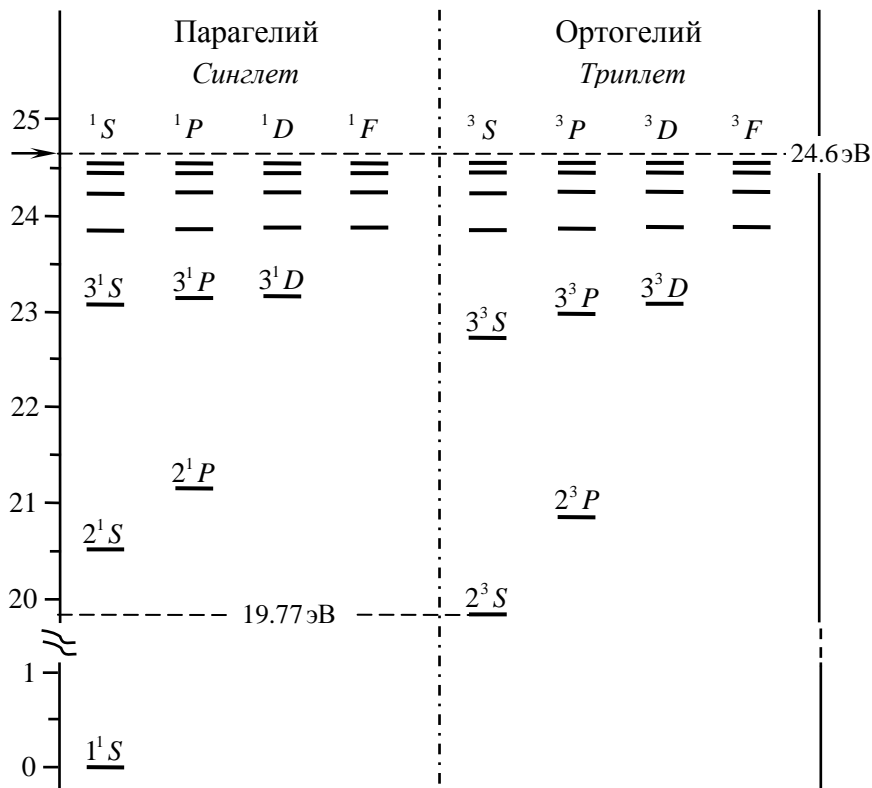


Рис. 6.2. Некоторые энергетические уровни пара- и ортогелия. Стрелка указывает ионизационный предел.

На рис. 6.2 изображена схема некоторых уровней энергии атома He. Уровни расположены отдельными колонками, причем каждая серия, составляющая колонку, сходится к ионизационному пределу. Подчеркнем, что это *не* орбитальные энергии, а энергии атома в целом, т. е.

атомные термы, в символах которых использованы не строчные, а заглавные буквы. Показаны только те возбужденные состояния, которые, говоря языком орбитального приближения, возникают при переходе (промотировании) одного электрона из состояния $1s$ в более высокие одноэлектронные состояния ns , np , nd , ... ($n > 1$). Поэтому диаграмма и напоминает систему уровней энергии орбиталей на рисунках 1-4.7 или 2.1. Например, синглетный терм 2^1S отвечает электронной конфигурации $1s^1(\uparrow)2s^1(\downarrow)$, а триплетный терм 2^3P – конфигурации $1s^1(\uparrow)2p^1(\uparrow)$. При двухэлектронном возбуждении термы обоих типов могли бы возникнуть, скажем, из конфигурации $2p^2$, но такие уровни на схеме не отражены. Тонкая структура энергетического спектра ортоводорода не показана. В действительности, с учетом спин-орбитального взаимодействия, в триплетной системе термов S -уровни одиночные, остальные уровни тройные, но в масштабе рисунка расщепление было бы незаметно. В синглетной системе, как уже было сказано, все уровни одиночные. Указанные кратности вырождения уровней могут быть найдены из правил, изложенных в разделе 1 (с. 8).

Раздельные системы синглетных и триплетных уровней похожи друг на друга с тем исключением, что у ортогелия «двойник» низшего пара-уровня отсутствует. Причина заключается в том, что у ортогелия нет волновой функции, не имеющей узлов, и значит, нет низколежащего основного состояния. Кроме того, в правой части диаграммы все уровни имеют несколько меньшую энергию, чем соответствующие уровни слева, что является следствием существования обменного взаимодействия (с. 52–53).

Легко видеть, что описание рассмотренных выше возбужденных состояний атома гелия можно представить себе в виде комбинации отдельного электрона и иона He^+ . Действительно, ион He^+ (в основном $1s$ -состоянии) невелик, а электронная плотность в нем имеет сферически симметричное распределение, как и для основного состояния атома водорода. Поэтому внешний электрон притягивается к центру иона He^+ так, как если бы этот ион был ядром атома водорода. Притяжение становится сильнее, чем в атоме водорода, когда электрон подходит близко к центру (уменьшается эффект экранирования). Отсюда следует, что состояния с одинаковыми квантовыми числами n и разными l обладают несколько различными энергиями, как и в атомах щелочных металлов.

Если *полностью* пренебречь электрическим отталкиванием электронов, то наборы уровней пара- и ортогелия отличались бы только отсутствием у последнего низлежащего основного уровня, запрещенного принципом Паули. Это показывает, что для существования обменного взаимодействия, которое влияет на энергию термов, необходимо наличие силового взаимодействия.

Чтобы лучше понять, как из свойств симметрии волновых функций возникают обменные поправки к энергии уровней, и выяснить физический смысл обменного взаимодействия, рассмотрим процедуру вычисления энергии атомных состояний на простом примере термов 2^1S и 2^3S атома гелия. Эти термы отвечают электронной конфигурации $1s^1 2s^1$ при всевозможных не запрещенных принципом Паули взаимных ориентациях спинов электронов (случаи $\delta - \delta$ на рис. 6.1). Для обоих электронов орбитальное квантовое число $l = 0$, так что энергии отдельных электронов в самосогласованном поле $U(r)$, которое будем считать нулевым приближением, можно обозначить как E_{10} и E_{20} . Энергия всего атома в этом приближении, одинаковая для обоих термов, представлена в виде

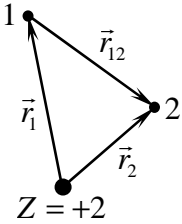


Рис. 6.3

$$E = E_{10} + E_{20}. \quad (6.3)$$

Электростатическое взаимодействие электронов, зависящее от их радиус-векторов \vec{r}_1 и \vec{r}_2 , и не учитываемое самосогласованным полем, будем рассматривать как *возмущение* $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Этот вклад в потенциальную энергию системы является одновременно оператором возмущения. Энергию возмущения находят по общему правилу, вычисляя средние значения оператора в интересующих состояниях:

$$\overline{V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \iint \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) V \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \iint V |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (6.4)$$

При этом используемые при вычислении интеграла волновые функции соответствуют *невозмущенной* системе.

²⁰ Дифференциалы $d\vec{r}_i$ представляют собой компактное выражение дифференциальных произведений вида $dx_i dy_i dz_i$, т. е. элементы объема.

В нерелятивистском приближении без учета спин-орбитального взаимодействия оператор Гамильтона для атома He имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|}. \quad (6.5)$$

Система обозначений показана на рис. 6.3. Второй член представляет собой потенциальную энергию притяжения электронов к ядру с зарядом $Z = 2$, а последний член – потенциальную энергию отталкивания электронов. Как было условлено выше, оператор возмущения является разностью между принятой $U(r_1) + U(r_2)$ и фактической потенциальной энергией системы электронов. Фактическая энергия равна сумме энергий притяжения к ядру и взаимного отталкивания, поэтому

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} - [U(r_1) + U(r_2)]. \quad (6.6)$$

Заметим, что можно и не вводить самосогласованное поле, тогда $U(r_i)$ сведется к чисто кулоновской энергии притяжения и первое и последнее слагаемые в (6.5) взаимно уничтожатся. Возмущающий член будет просто равен e^2/r_{12} , где $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$. Для нашей цели это не имеет принципиального значения.

Для вычисления энергии возмущения по формуле (6.4) следует использовать не полные волновые функции атома, а только их пространственные компоненты (без спиновых множителей). Согласно изложенному в разделе 5.3 для пара- и ортосостояний они должны быть симметричными и антисимметричными соответственно:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\text{пара}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) + \phi_{1s}(\vec{r}_2)\phi_{2s}(\vec{r}_1)] \\ \Phi_{\text{орто}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{2s}(\vec{r}_2) - \phi_{1s}(\vec{r}_2)\phi_{2s}(\vec{r}_1)] \end{aligned} \right\}. \quad (6.7)$$

Знаки плюс или минус определяются, как мы знаем, множителем $(-1)^S$. Подставляя волновые функции (6.7) в интеграл (6.4), получим сразу для обоих случаев

$$\overline{V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = \iint V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{2} \left| \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}(\vec{r}_2) + (-1)^S \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{r}_1) \right|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (6.8)$$

При разложении квадрата модуля под знаком интеграла возникнут вклады в энергию возмущения двух типов, которые мы обозначим через J и K . Два квадратичных члена в разложении дают одинаковый вклад и вместе составляют величину

$$J = \iint \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_{2s}(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (6.9)$$

Этот интеграл обычно называют *кулоновским интегралом*. Он представляет собой среднее значение кулоновской энергии взаимодействия электронов, находящихся на орбиталях $1s$ и $2s$, без учета корреляции движения электронов, обусловленной симметрией волновых функций. Два перекрестных члена также дают равные вклады, а их совместный вклад составляет

$$(-1)^S K = (-1)^S \operatorname{Re} \left\{ \iint \frac{e^2}{r_{12}} [\varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{2s}^*(\vec{r}_1)] \cdot [\varphi_{1s}^*(\vec{r}_2) \varphi_{2s}(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}, \quad (6.10)$$

где Re обозначает вещественную часть комплексного выражения. Этот интеграл называют *обменным*, а добавку к энергии, им обусловленную, — *обменной энергией*. Она является частью кулоновской энергии взаимодействия, возникающей из-за особой корреляции в движении электронов, обусловленной соответствующей симметрией (по отношению к перестановке пространственных координат, а не самих частиц) координатных волновых функций. Часто обменный интеграл связывают с определенной частотой,²¹ с которой оба электрона якобы обмениваются своими состояниями. В действительности никакого реального *процесса* не происходит. Из выражения (6.10) видно, что существование возмущения в виде электростатического отталкивания электронов является необходимым условием, чтобы обменная энергия не обращалась в нуль, что уже упоминалось ранее. Но первопричина ее появления заключается в неразличимости электронов.

²¹ В квантовой физике любого вида энергию всегда можно формально связать с частотой благодаря универсальной формуле $E = \hbar \omega$.

Таким образом, средняя энергия возмущения равна

$$\overline{V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} = J + (-1)^S K. \quad (6.11)$$

С учетом этих поправок к энергии нулевого приближения (6.3) полные энергии синглетного (2^1S) и триплетного (2^3S) термов атома He есть

$$\begin{aligned} E_{\text{пара}} &= E_{10} + E_{20} + J + K \\ E_{\text{орто}} &= E_{10} + E_{20} + J - K \end{aligned} \quad (6.12)$$

Как видим, различие в энергиях пара- и ортосостояний составляет $2K$, т. е. удвоенную величину обменной энергии. До этого результата, полученного впервые Гейзенбергом в 1926 г., различие между пара- и ортоуровнями представлялось совершенно загадочным. Действительно, обменная энергия обусловлена суперпозицией вырожденных состояний – явлением, не имеющим аналога в классической физике. Тот факт, что указанная суперпозиция приводит к стационарному состоянию с меньшей энергией (ортосостоянию в нашем случае), играет большую роль в химии, где это явление получило название *резонансной стабилизации*.

Проанализируем теперь причину возникновения обменной энергии с точки зрения плотности вероятности расположения электронов, определяемой, как мы знаем, квадратом модуля координатной волновой функции. Если бы электроны были независимы *во всех отношениях*, то волновая функция системы представляла бы собой произведение одноэлектронных функций вида $\varphi_{1s}\varphi_{2s}$. Плотность вероятности являлась бы произведением плотностей вероятности первого и второго электрона $|\varphi_{1s}|^2|\varphi_{2s}|^2$. «Правильные» волновые функции (6.7), учитывающие неразличимость электронов, являются суперпозицией произведений $\varphi_{1s}\varphi_{2s}$, которые переходят друг в друга при перестановке положений электронов. Это приводит к такому распределению вероятностей положения двух электронов, которое более не является произведением плотностей отдельных электронов:

$$\begin{aligned} |\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 &= |\varphi_{1s}(\vec{r}_1)|^2|\varphi_{2s}(\vec{r}_2)|^2 + |\varphi_{1s}(\vec{r}_2)|^2|\varphi_{2s}(\vec{r}_1)|^2 \pm \\ &[\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}^*(\vec{r}_1)][\varphi_{1s}^*(\vec{r}_2)\varphi_{2s}(\vec{r}_2)] \pm [\varphi_{1s}(\vec{r}_2)\varphi_{2s}^*(\vec{r}_2)][\varphi_{1s}^*(\vec{r}_1)\varphi_{2s}(\vec{r}_1)] \end{aligned} \quad (6.13)$$

Множитель $\frac{1}{2}$ опущен; знаки определяются множителем $(-1)^S$. Квадратичные члены описывают некоррелированные плотности вероятности одного электрона в состоянии φ_{1s} и другого в состоянии φ_{2s} . Такую плотность следовало бы ожидать, если бы электроны были *различимы* и независимы. Два перекрестных члена описывают *интерференционный* эффект, обусловленный тождественностью электронов.

Вклад в плотность вероятности от двух перекрестных членов, входящих в формулу (6.13), можно назвать *обменной плотностью*, так как он обусловлен суперпозицией двух независимых электронных состояний, различающихся только перестановкой электронов. Знак этого

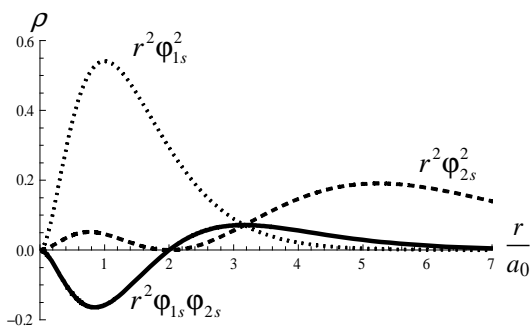


Рис. 6.4

вклада зависит от знака величины $(-1)^S$, что приводит к различию среднего расстояния между электронами в орто- и парасостояниях. Для наглядного уяснения структуры членов обменной плотности можно принять, что каждый сомножитель вида $\varphi_{1s}(\vec{r}_1)\varphi_{2s}^*(\vec{r}_1)$

$$|\varphi_{1s} + \varphi_{2s}|^2 = (\varphi_{1s} + \varphi_{2s})(\varphi_{1s}^* + \varphi_{2s}^*) = |\varphi_{1s}|^2 + \varphi_{1s}\varphi_{2s}^* + \varphi_{1s}^*\varphi_{2s} + |\varphi_{2s}|^2. \quad (6.14)$$

На рис. 6.4 изображен график интерференционной плотности $\rho(r)$ для радиальной составляющей волновых функций при суперпозиции $1s$ и $2s$ состояний. В этом случае функции $R_{10}(r)$ и $R_{20}(r)$ вещественны. Отметим, что подобно всем интерференционным членам, произведение $\varphi_{1s}(\vec{r})\varphi_{2s}^*(\vec{r})$ представляет вклад в плотность вероятности, который может быть положительным, отрицательным и даже комплексным.

6.4. Итоги и обобщение на многоэлектронные атомы.

В приближении независимых электронов корреляции между положениями электронов не учитываются, так как потенциальная энергия каждого электрона считается независимой от положения других электронов. Благодаря такому упрощению каждая электронная конфигурация атома характеризуется единственным энергетическим уровнем при множестве различных состояний, характеризующихся N -кратным набором квантовых чисел отдельных электронов. Этот результат является правильным только для конфигураций с замкнутыми оболочками, когда атомный терм и должен быть невырожденным (имеется всего одно состояние). В частично заполненных оболочках взаимодействие между электронами приводит к корреляции их положений. Включение этих корреляций имеет следствием частичное снятие вырождения уровней. Вместо единственного вырожденного уровня появляется несколько уровней, которые чаще всего расположены довольно близко друг к другу: расстояния между ними порядка 1 эВ или еще меньше. Поэтому они легко возбуждаются, часто в результате теплового движения атомов или поглощения видимого или инфракрасного излучения, если соответствующий переход разрешен правилами отбора.

Естественно, что наличие низколежащих уровней приводит к возрастанию химической реакционной способности атомов. В химической кинетике это явление называют *активацией реагента*. В частности, в фотохимии для ускорения или инициирования реакций используют облучение светом. Многие оптические переходы между низколежащими уровнями запрещены правилами отбора, так что возбужденные состояния метастабильны относительно испускания света. Поэтому возбужденный атом, перешедший на один из таких уровней, может длительное время сохранять энергию возбуждения. Так, метастабильность 1S_0 - и 1D_2 -состояний атома кислорода приводит к тому, что атомы, находящиеся в верхних слоях атмосферы, могут часами хранить энергию, полученную ими от Солнца.

Вырожденность состояний атома с частично заполненными оболочками является отправной точкой для вычисления более точных собственных состояний и собственных значений энергии. Новые стационарные состояния строятся как суперпозиции состояний, вырожденных в нулевом приближении, что приводит к дополнительным корреляциям

пространственных и спиновых координат электронов, помимо тех, которые обусловлены принципом Паули. Энергия состояний, отвечающих таким суперпозициям, зависит от коэффициентов в суперпозиции, и может выше или ниже энергии (5.10), найденной в нулевом приближении. В общем случае наименьшее собственное значение из уточненного набора оказывается *ниже* исходного. Примером такого эффекта является понижение энергии термов 3S , принадлежащих ортогелию, по сравнению с аналогичными термами 1S парагелия. При прочих равных условиях, чем выше кратность вырождения состояний нулевого приближения, тем выше степень корреляции, обусловленная их суперпозицией, и тем ниже энергия, соответствующая минимальному собственному значению.

В нулевом приближении состояние атома с N электронами определяется N -кратным набором совокупностей четырех квантовых чисел (набором N «микросостояний»). Каждому такому набору соответствует набор N полных (т. е. с учетом спиновой переменной) одноэлектронных волновых функций $\psi_k(\xi_a)$. Индекс k нумерует микросостояния, индекс a – электроны. Из этого набора строится волновая функция атома в виде детерминанта Слэтера (I-3.23). В разложении детерминанта насчитывается $N!$ членов; поэтому перед ним должен стоять нормировочный множитель $1/\sqrt{N!}$, чтобы при интегрировании плотности вероятности получить 1.

Квадрат модуля разложения детерминанта описывает коррелированное распределение электронной плотности, аналогичное распределению (6.13) в случае двух электронов. Здесь мы снова встречаемся с полиномом, состоящим из квадратов модулей одноэлектронных функций и перекрестных членов. Первый тип слагаемых представляет некоррелированную плотность вероятности, когда в каждом одноэлектронном состоянии находится по электрону. Совокупность этих членов представляет плотность $\rho(r)$, входящую в выражение (5.3) для экранированного потенциала. Перекрестные члены дают *обменную плотность*, обусловленную тождественностью электронов. При определении экранированного потенциала этой плотностью пренебрегают. Корреляция положений и спинов частиц, содержащаяся в волновой функции типа детерминанта Слэтера, называется *обменной корреляцией*.

Уточненные значения энергии атома (расщепленные уровни) находят приближенным решением уравнения Шредингера с оператором потенциальной энергии (5.1) и соответствующего ей оператора возмущения

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} - \sum_{i=1}^N U(r_i), \quad (6.15)$$

в котором $U(r_i)$ – экранированный потенциал для каждого электрона. Это выражение является обобщением формулы (6.6) для атома гелия.

Поскольку гамильтониан системы электронов в изолированном атоме *инвариантен* относительно поворотов системы координат вокруг ядра²², то атом обладает стационарными состояниями, являющимися собственными функциями квадрата полного момента импульса электронов $|\vec{J}|^2$ ²³ и одной из его компонент J_z .²⁴ Электростатическая энергия возмущения (6.15) не зависит, разумеется, от этих величин, но она не зависит также от взаимной ориентации орбитальных и спиновых моментов. Поэтому собственные состояния V могут быть также собственными состояниями квадрата полного спинового момента $|\vec{S}|^2$ и квадрата полного орбитального момента $|\vec{L}|^2$. Иначе говоря, состояния атома по-прежнему, как и в нулевом приближении, идентифицируются квантовыми числами L , S , J и M_J . Средняя же энергия возмущения \bar{V}_{LS} , а вместе с ней и энергии термов E_{LS} , зависят только от квантовых чисел L и S . Числом S определяются обменные корреляции и тем самым – знак членов обменной энергии в выражении для \bar{V}_{LS} .

Значения E_{LS} обычно (для основного состояния всегда) подчиняются первому правилу Хунда, согласно которому энергия терма тем ниже, чем больше значение S . Частный случай этого правила обнаруживается в спектре гелия, где каждый ортоуровень лежит ниже парауровня с тем

²² Это справедливо для гамильтониана, записанного с любой степенью точности.

²³ Квантовые числа J .

²⁴ квантовые числа M_J .

же числом L . Еще одно проявление правила Хунда имеет место в конфигурациях с наполовину заполненными оболочками. Здесь существует одно состояние с наименьшей энергией, когда все ориентации спинов параллельны, т. е. $S = \frac{1}{2}(2l + 1) = l + \frac{1}{2}$ и $L = 0$. Положения электронов в этом состоянии скоррелированы так, что среднее расстояние между ними максимально. Так, основное состояние атома азота имеет конфигурацию внешней оболочки $2p^3$, $S = 3/2$ и чрезвычайно устойчиво. Особая устойчивость атомов с наполовину заполненными внешними оболочками очевидна из рассмотрения хода энергий ионизации (рис. 8.1). Отметим, что распределение электронной плотности в наполовину заполненной оболочке является сферически симметричным, как и для замкнутой оболочки и вообще для всех состояний квантовой системы с равным нулю полным орбитальным моментом импульса L .

Следующим по важности эффектом вслед за обменной корреляцией является взаимная ориентация орбитальных моментов электронов, влияющая на значение числа L . Такой эффект часто подчиняется второму правилу Хунда, согласно которому при данном значении S энергия E_{LS} меньше при большем L . Все описанные эффекты, приводящие к различию в энергиях атомных термов с разными значениями L или S , соответствуют схеме расщепления во второй колонке уровней на рис. 2.2.

Еще раз подчеркнем, что упомянутые выше эффекты не заложены прямым образом в энергии возмущения (6.15), а проистекают из-за различия в средней энергии отталкивания электронов, обусловленного свойствами симметрии волновых функций, которые используются для вычисления поправок к энергии. Для учета дальнейшего снятия вырождения и расщепления уровней, приводящего к тонкой структуре атомных термов, необходимо ввести в выражение (6.15) дополнительный член, описывающий спин-орбитальное взаимодействие. Этот эффект (для одного из термов) отражен в третьей колонке уровней на рис. 2.2. В этом случае (в рамках LS -связи Рассела-Саундерса) энергия уровня будет уже зависеть от числа J при одинаковых значениях L или S . Другими словами, появляется зависимость энергии атома от взаимной ориентации полного орбитального и спинового моментов. Возможные значения J определяются правилом сложения (1.1).

Испускание или поглощение излучения обычно не разрушает связи спинов электронов. Поэтому разрешенные переходы происходят между

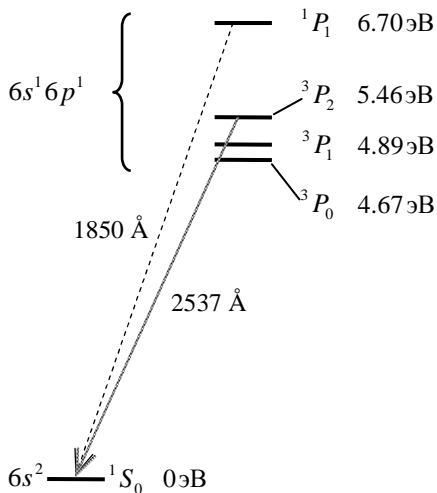


Рис. 6.5. Некоторые термы и оптические переходы в атоме ртути.

состояниями с одинаковым значением S . Вероятность интеркомбинационного перехода обычно на порядки меньше, чем разрешенного правилами отбора. Наборы уровней с различной мультиплетностью как бы обособляются друг от друга, что мы видели на примере орто- и парагелия. В спектрах элементов с большими значениями Z это различие ослабевает, так как приближение LS -связи становится менее удовлетворительным. В качестве примера рассмотрим уровни ртути (Hg). Конфигурация основного состояния атома $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$.

Валентная оболочка имеет конфигурацию $6s^2$. Помимо основного уровня возьмем возбужденные состояния с конфигурацией $6s^1 6p^1$ (рис. 6.5). Таких уровней четыре; у всех $L = 1$. Три из них образуют триплет с $S = 1$ и $J = 0, 1, 2$, а их энергии отличаются от основного состояния соответственно на 4.67, 4.89 и 5.46 эВ. Четвертый уровень является синглетом с $S = 0$, а его энергия на 6.70 эВ выше энергии основного состояния и – в соответствии с первым правилом Хунда – выше, чем энергия триплетного терма. Ртуть – тяжелый элемент ($Z = 80$), поэтому интеркомбинационная спектральная линия с $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, которая испускается при переходе между состояниями 3P_1 и 1S_0 достаточно интенсивна, но все же примерно в 30 раз слабее полностью разрешенной линии с $\lambda = 1850 \text{ \AA}$, испускаемой при переходе $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$. Переходы в основное состояние с триплетных уровней 3P_0 и 3P_2 не наблюдаются в оптическом спектре, так как такие переходы запрещены правилами отбора по числу J .

7. Радиусы, энергии ионизации и сродство к электрону атомов

В разделе I-1 были даны основные определения и представления об этих характеристиках, необходимых при обсуждении химических свойств элементов. Данные свойства самым непосредственным образом связаны с процессами принятия и отдачи электронов атомами и ионами, что является важнейшим фактором для реакционной способности. Можно без большого преувеличения утверждать, что перечисленные параметры определяют характер химической связи в индивидуальных молекулах и твердых соединениях, их геометрическое строение и структурные особенности. Так же как и электронное строение атомов, размеры и ионизационные характеристики испытывают периодические изменения с изменением атомного номера элемента.

7.1. Атомные радиусы

В химических соединениях размеры атомов и ионов проявляются, прежде всего, в межъядерных расстояниях в молекулах и ионных или металлических кристаллах, а также обуславливают степень максимального сближения молекул между собой в молекулярных кристаллах и жидкостях. Существенно, что межатомные расстояния зависят не только от сорта атомов, но и от того, связаны ли данные атомы химической связью или нет. Так, в жидком (или твердом) азоте расстояние N–N в молекулах N₂ (1.098 Å) очень заметно отличается от расстояния максимального сближения между атомами, принадлежащими разным молекулам (3 Å). В первом случае половину указанного расстояния называют *ковалентным радиусом* атома азота, а во втором – *радиусом Ван-дер-Ваальса*. Более того, ковалентный радиус зависит от кратности связи данного атома: кратные связи короче, чем одинарные. В данном случае в молекуле N₂ имеется тройная связь, поэтому межъядерное расстояние так мало (почти равно удвоенному боровскому радиусу). Атомы благородных газов, такие как гелий, неон и аргон, которые никогда не вступают в химическую связь, характеризуются только вандерваальсовыми радиусами. Более детально различные типы радиусов и способы их определения будут рассмотрены в разделах, посвященных химическим связям. Здесь же речь пойдет о *свободных* атомах.

Строгое определение радиуса свободного атома или иона отсутствует. Существует понятие *орбитального радиуса*, который представля-

ет собой рассчитанное квантово-механическим способом расстояние от ядра, соответствующее главному максимуму функции радиального распределения электронной плотности $\rho(r)$ для основного состояния атома. Впервые такие расчеты были выполнены в работе Уобера и Кромера, где они определили положения максимальной электронной плотности орбиталей, принадлежащих внешним оболочкам, для всех элементов таблицы Менделеева. Расстояние от ядра наиболее удаленного максимума можно считать за орбитальный радиус атома. Как мы знаем, в водородоподобном атоме *внешние* максимумы для состояний ns , np , nd , nf расположены в порядке убывания орбитального квантового числа l , т. е. для s -орбитали максимум находится всегда дальше от ядра, чем для p -орбитали с тем же числом n , а для нее – дальше, чем для d -орбитали и т.д. В многоэлектронном атоме эта закономерность может нарушаться.

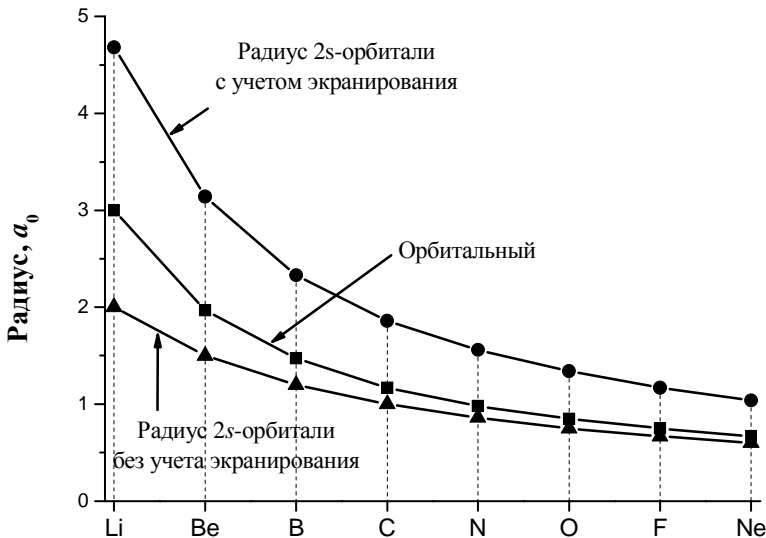


Рис. 7.1.

На рис. 7.1 показано изменение орбитальных радиусов у атомов элементов 2-ого периода (кривая с квадратными значками). Плавный

ход этой зависимости отражает постепенное сжатие электронной оболочки в целом из-за увеличения заряда ядра. В пределах данного периода внешние оболочки атомов характеризуются общим главным квантовым числом $n = 2$. График с треугольными символами соответствует расстояниям от ядра самого внешнего (и наиболее высокого) максимума радиального распределения для состояния $2s^{25}$ при *полном отсутствии* экранирования данной орбитали остальными электронами. Эта кривая приведена для того чтобы продемонстрировать «в чистом виде» влияние заряда ядра на размер атома. Поскольку максимум радиальной плотности $2s$ -орбитали расположен дальше от ядра, чем $2p$ -орбитали, то отложенные на оси ординат расстояния можно условно считать радиусом атома при указанном выше гипотетическом условии. Теоретически, в безразмерных единицах Zr/a_0 положение последнего максимума на кривой $P_{20}(r)$ соответствует округленно числу 6, откуда видно, что в единицах длины расстояние уменьшается обратно пропорционально зарядовому числу Z . Наконец, на третьей кривой (с круглыми символами) показаны расстояния до данного максимума при учете экранирования путем замены Z на $Z_{\text{эфф}}$, взятые из табл. 5.1. Благодаря эффекту экранирования эта кривая целиком лежит существенно выше, чем в его отсутствие. Разумеется, орбитальные радиусы при всей условности наиболее точно отражают реальные размеры атомов. Такое же плавное уменьшение с ростом порядкового номера элемента в периоде имеет место и для ковалентных радиусов атомов (ср. с рис. 7.3).

Чтобы показать тенденцию изменения атомных радиусов в пределах одной группы элементов, на рис. 7.2 приведены аналогичные графики для атомов щелочных металлов и водорода, с той лишь разницей, что вместо результатов, получающихся с использованием $Z_{\text{эфф}}$ взяты реальные металлические радиусы. В данном случае растет не только заряд ядра, но и главное квантовое число n , характеризующее валентную оболочку. Указанные факторы влияют на радиус противоположным образом. В чисто кулоновском поле первый фактор (Z) превалирует, так что при отсутствии экранирования размеры атома уменьшались бы, хотя и медленно, вниз по группе, обратно в действительности наблюдаемому ходу. Это показывает особенно большую роль экранирования в атомах щелочных металлов. В самом деле, единственный

²⁵ Вид этого распределения смотрите на **рис. 4.9 а**.

внешний электрон движется в поле ядра, сильно экранированном замкнутой оболочкой благородного газа. Ниспадающий ход зависимости заметно нарушается только при переходе от водорода к литию, что объясняется тем, что атомный остов Li состоит всего лишь из двух электронов. Теоретические положения последних максимумов функций $P_{n0}(r)$, с помощью которых построена гипотетическая кривая (с треугольными символами), в единицах Zr/a_0 даются числами 1, 6, 14, 25, 40 и 59 при $n = 1 - 6$. Заряды же ядер растут следующим образом: 1, 3, 11, 19, 37 и 55. Нетрудно видеть, что после Li эти изменения практически компенсируют друг друга. Что же касается реальных радиусов, то наблюдается сильный рост увеличением номера периода. Эта тенденция характерна для всех главных подгрупп периодической системы.

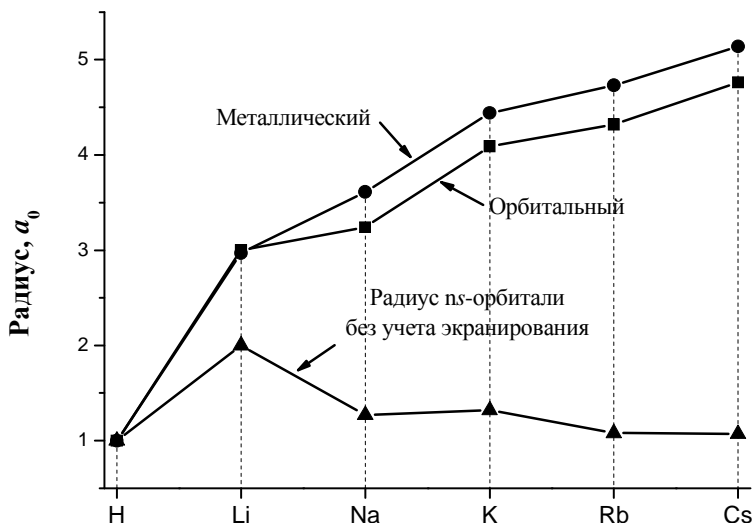


Рис. 7.2.

Общая картина распределения орбитальных радиусов в периодической таблице показана на рис. 7.3. На графиках даны отдельные кривые для некоторых внешних орбиталей. Характеристикой радиуса того или иного электронного облака условно считается положение максимума радиальной электронной плотности. Эти облака расположены в атомах

как бы слоями, характеризующимися главным квантовым числом 1, 2, 3, В первом слое имеются только s -электроны, в дальнейшем появляются p -, d - и f -электроны. Значения радиусов, отвечающие одному и тому же квантовому числу n , довольно близки друг к другу. Степень этого сближения самая высокая у $2s$ - и $2p$ -орбиталей, так как находящиеся на них электроны недалеко от ядра, и его сильное поле нивелирует влияние центробежного потенциала, возникающего в p -состояниях. Кривые $3s$, $3p$ и $3d$ уже заметно отодвинуты друг от друга. Еще больший разброс имеет место между размерами $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - и $4f$ -облаков. Он обусловлен различием в центробежных потенциалах, которое благодаря возросшему расстоянию от центра и экранированию играет более выраженную роль в конкуренции с полем ядра.

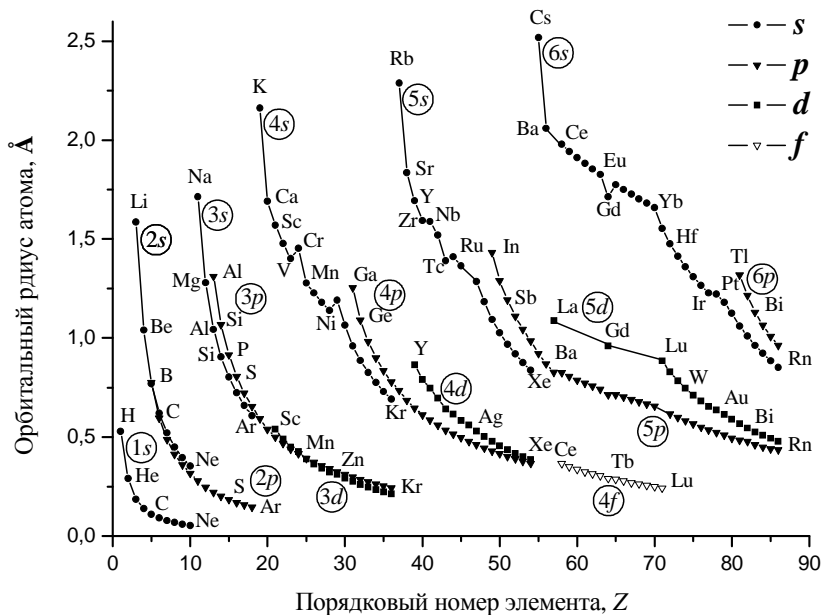


Рис. 7.3.

При увеличении ядерного заряда внутри серии линий, отвечающей определенному главному квантовому числу, замечается тенденция к пересечению кривых, ведущая к смене их порядка. Линия s -электронов начинает отвечать уже не наименьшим, а наибольшим радиусам, а линия d наоборот, наименьшим радиусам. Такое явление объясняется тем, что s -орбитальные облака слабее сжимаются в радиальном направлении при нарастании ядерного заряда. То же можно сказать о p -орбиталях по сравнению с d - и о d -орбиталях по сравнению с f -.

На рис. 7.4 показаны (в менее представительном варианте) атомные радиусы, полученные на основе структурных данных для большого набора веществ, т. е. данных о межъядерных расстояниях в кристаллах или индивидуальных молекулах. Для металлов даны металлические радиусы; для остальных элементов – ковалентные радиусы, соответствующие *одинарным* химическим связям. Для благородных газов данные отсутствуют, так как они характеризуются вандерваальсовыми радиусами, которые некорректно сравнивать с радиусами атомов в составе соединения. На графике отчетливо видны закономерности, рассмотренные выше в двух частных случаях и общем виде для орбитальных радиусов. Атомные радиусы увеличиваются внутри группы при движении сверху вниз, например, в ряду Li-Na-K-Rb-Cs или F-Cl-Br-I , и уменьшаются для элементов s - и p -блоков при движении слева направо по периоду, например, в ряду $\text{Na-Mg-Al-Si-P-S-Cl}$. Однако очевидны некоторые отличия, касающиеся главным образом поведения радиусов у переходных элементов (d -блока). Как можно заметить, во всех трех рядах переходных металлов радиусы сначала убывают, а затем начинают расти, образуя на кривых локальные минимумы. Имеются также различия в абсолютных величинах орбитальных и ковалентных (или металлических) радиусов. Так, у Na они равны 1.71 и 1.91 Å соответственно, у Cl – 0.72 и 0.99 Å, у Fe – 1.23 и 1.26 Å. Все эти факты, несомненно, связаны с тем, что в металлах и ковалентных соединениях электроны (или их часть), принадлежащие валентным оболочкам, обобществляются, т. е. становятся принадлежащими молекуле или кристаллу в целом. Это не может не сказаться на форме электронных облаков, которые перестают быть похожими на атомные орбитали и их называют молекулярными орбиталями.

Упомянутые выше минимумы смещаются вверх при переходе от первого ко второму ряду d -металлов, что соответствует общей тенден-

ции увеличения размера атомов с ростом номера периода. Если бы эта тенденция продолжалась и для третьего ряда переходных металлов (шестой период таблицы Менделеева), то ожидаемые радиусы были бы заметно больше тех, которые имеются на самом деле. Рассмотрим для примера элементы Cr, Mo и W, точки которых соединены на рис. 7.4 пунктирной линией. Эти металлы принадлежат одной и той же побочной подгруппе. Если при переходе от хрома к молибдену радиус увеличивается от 1.29 до 1.40 Å, то для следующего элемента (вольфрама) не наблюдается почти никакого роста (1.41 Å). И это несмотря на то, что атом W ($Z = 74$) содержит на 32 электрона больше, чем атом Mo ($Z = 42$).

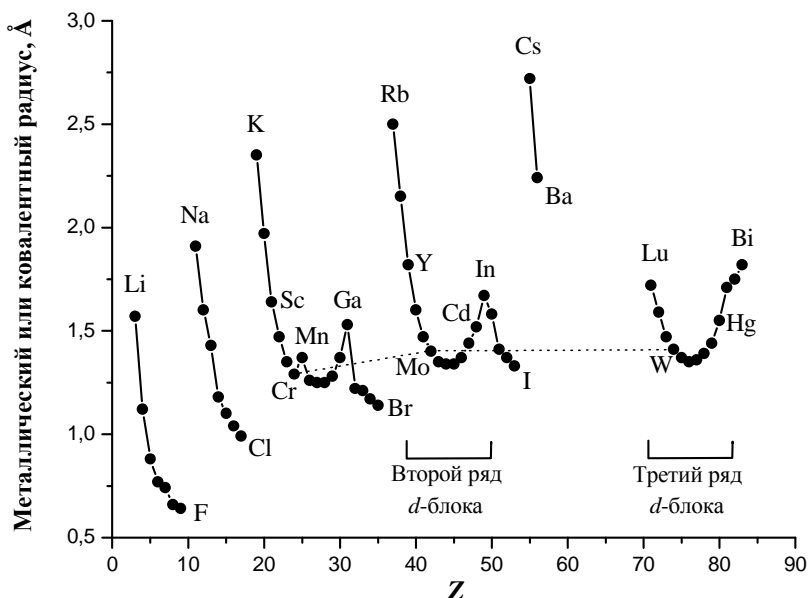


Рис. 7.4.

Эффект уменьшения радиусов тяжелых переходных металлов против ожидаемых на основании простой экстраполяции величин называ-

ется лантанидным сжатием. В названии отражена причина данного эффекта. В отличие от первого и второго рядов d -металлов, в третьем ряду имеется разрыв, образованный 14-ю лантанидами: за лантаном (La) с номером 57 сразу следует гафний (Hf) с номером 72. В лантанидах происходит заполнение электронами $4f$ -оболочки. Но как мы знаем, электроны в f -состояниях производят относительно слабое экранирующее действие, в результате чего оболочки переходных металлов, следующих за лантанидами, эффективнее стягиваются к ядру под действием увеличивающегося заряда, делая атомы более компактными. Обратим внимание, что тот же эффект демонстрируют орбитальные радиусы переходных металлов. Для рассмотренных выше элементов, эти величины, соответствующие размерам $4s$ -, $5s$ - и $6s$ -орбиталей, составляют 1.453 Å (Cr), 1.520 Å (Mo) и 1.360 Å (W). Как видно, у вольфрама наблюдается даже падение орбитального радиуса, причем весьма сильное.

Аналогичный, хотя и менее выраженный эффект имеет место и у p -элементов, следующих за d -блоком. Так, у атомов галлия (Ga) в 4-ом периоде таблицы радиус увеличивается всего на 0.1 Å по сравнению с алюминием (Al) – элементом той же 13-й группы. В то же время, у самого алюминия рост радиуса по отношению предыдущему элементу группы бору (B) составляет 0.55 Å. Это объясняется присутствием в 4-ом периоде переходных металлов Sc – Zn с заполняющейся d -оболочкой, за которыми следует Ga. Также как и f -, d -электроны характеризуются более слабыми экранирующими свойствами по сравнению с электронами с меньшим орбитальным квантовым числом l .

Следует подчеркнуть, что рассмотренные изменения размеров атомов хорошо коррелируют с изменением многих химических свойств. При этом различия всего в 0.05 Å, кажущиеся незначительными, могут иметь глубокие последствия для структуры веществ и их реакционной способности. Атомные и ионные радиусы помогают химикам вырабатывать наглядные геометрические представления о строении соединений и делать логические заключения.

При ионизации атома его линейный размер изменяется. Когда образуются катионы, то радиус всегда уменьшается, когда анионы – всегда увеличивается. Однако степень этих изменений сильно зависит от того, что происходит в качественном смысле с внешней (валентной) оболочкой после ионизации. Если, например, ионизировать атом кальция (Ca)

с образованием однозарядного катиона Ca^+ , то уменьшение радиуса будет намного менее значительно, чем при двукратной ионизации с образованием Ca^{2+} . Причина в том, что во втором случае полностью ликвидируется внешняя $4s$ -оболочка, а остается наиболее компактная замкнутая внутренняя электронная оболочка. При образовании аниона F^- к семи электронам уже существующей $2p$ -оболочки добавляется еще один, эквивалентный остальным, и оболочка становится замкнутой. Размер оболочки обычно слабо зависит от числа эквивалентных электронов в ней, если при изменении этого числа оболочка не исчезает вовсе или не образуется новая оболочка. Поэтому можно ожидать очень небольшого увеличения радиуса F^- по сравнению с нейтральным атомом F.

Таблица 7.1.

Катионы	$\Delta r, \text{\AA}$		Анионы	$\Delta r, \text{\AA}$	
	$r^{\text{орб}} \rightarrow r_+^{\text{орб}}$	$r^{\text{мет}} \rightarrow r_+^{\text{крист}}$		$r^{\text{орб}} \rightarrow r_-^{\text{орб}}$	$r^{\text{ков}} \rightarrow r_-^{\text{крист}}$
Li^+	-1.40	-0.81	F^-	+0.01	+0.69
Na^+	-1.43	-0.75	Cl^-	+0.01	+0.68
K^+	-1.60	-0.75	Br^-	+0.02	+0.82
Rb^+	-1.56	-0.77	I^-	+0.07	+0.73
Cs^+	-1.60	-0.84	O^{2-}	+0.01	+0.76
Be^{2+}	-0.90	-0.85	S^{2-}	+0.02	+0.80
Mg^{2+}	-1.00	-0.71	Se^{2-}	+0.01	+0.94
Ca^{2+}	-1.15	-0.64	Te^{2-}	+0.01	+0.84
Sr^{2+}	-1.15	-0.71			
Ba^{2+}	-1.19	-0.49			

В химии в категории одноатомных заряженных частиц наиболее важными являются катионы и анионы с электронными оболочками благородных газов, например Na^+ , Ba^{2+} , Cl^- , O^{2-} . Катионы в основном образуются из атомов элементов, расположенных в левом краю периодической системы (щелочные и щелочноземельные металлы), а анионы – из элементов правого края таблицы (халькогены и галогены). Такие ионы чаще всего встречаются в растворах электролитов или являются узлами решетки в кристаллах ионных соединений. В свободном со-

стоянии многозарядные анионы, такие как O^{2-} , нестабильны, так как обладают отрицательным сродством к электрону. Заметим, что даже некоторые однозарядные атомные анионы неустойчивы в вакууме, например N^- , Mg^- , Ca^- , Mn^- , Zn^- , Hg^- .

В табл. 7.1 приведены изменения орбитальных радиусов при переходе от нейтрального атома к аниону или катиону для некоторых распространенных ионов. Для сравнения показаны разности, полученные из данных по металлическим или ковалентным радиусам атомов и радиусам ионов в кристаллах. Обращает на себя внимание резкое несоответствие результатов для свободных частиц, особенно анионов, с результатами для частиц в составе соединений. Это говорит о том, что равновесные межъядерные расстояния в веществах устанавливаются под влиянием и других факторов, а не просто в соответствии с размерами электронных оболочек индивидуальных частиц. Среди этих факторов можно назвать перекрывание электронных облаков и то обстоятельство, что атомы и ионы не являются абсолютно жесткими, вследствие чего подвергаются взаимной поляризации ближайшими соседями.

7.2. Энергии ионизации

Точное определение этого понятия дано в разделе I-1.2. Первые энергии ионизации (I_1) атомов сильно коррелируют со значениями атомных радиусов, что ясно видно из сопоставления данных на рис. 7.4 и 7.5. Атомы самых больших размеров обычно имеют самую низкую энергию ионизации и наоборот. Объяснение этому очевидно: электроны внешних оболочек, размерами которых в основном определяются радиусы, в маленьких атомах испытывают более сильное электростатическое притяжение к ядру, чем в больших атомах. Наиболее ярко указанная закономерность проявляется для щелочных металлов в сравнении с галогенами или благородными газами. Отчетливо виден также эффект полного заселения отдельных электронных оболочек, приводящий к небольшим, но заметным аномалиям. Так, при переходе от Na к Mg значение I_1 возрастает сразу на 2.5 эВ в связи с образованием замкнутой оболочки $3s^2$. У следующего элемента (Al) возникает $3p$ -электрон, в среднем движущийся дальше от ядра, и энергия ионизации вновь уменьшается на 1.5 эВ. Аналогичная аномалия наблюдается в рядах элементов Cu – Zn – Ga или Ag – Cd – In, у которых замкнута d -

оболочка, а внешние оболочки имеют последовательность $s^1 - s^2 - s^2p^1$. Эффект замкнутой оболочки особенно сильно выражен у благородных газов. Например, у Ne I_1 более чем на 4 эВ выше, чем у следующего за ним F, несмотря на очень незначительное уменьшение орбитального радиуса. Нельзя не отметить повышенное значение энергии ионизации у атомов с наполовину заполненной оболочкой, например азота ($2p^3$) по сравнению с кислородом ($2p^4$). Разность энергий при переходе от N к O составляет -0.9 эВ. Здесь эффект понижения усиливается тем, что в атоме кислорода два электрона занимают одну и ту же $2p$ -орбиталь и испытывая сильное отталкивание, увеличивают энергию атома. В то же время ион O^+ , также как и атом N, обладает наполовину заполненной p -оболочкой, стабилизирующей катион. В результате разность $I_1 = E(O^+) - E(O)$ оказывается несколько меньшей, чем можно было ожидать.

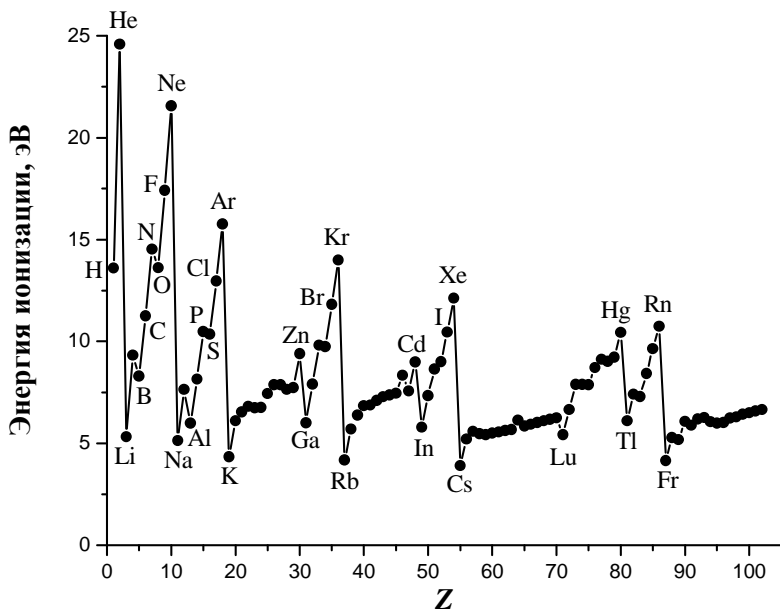


Рис. 7.5. Зависимость первой энергии ионизации от атомного номера элемента.

7.3. Сродство к электрону

Эта важнейшая величина в настоящее время известна для многих атомов с достаточной точностью. Вообще точность экспериментального определения сродства к электрону намного ниже, чем энергий ионизации, которые обычно измеряют спектроскопическими методами, а сродство к электрону – менее точными, часто косвенными методами. Современные расчетные методы квантовой химии позволяют во многих случаях получать для атомов надежные данные с точностью, достигающей 0.001 эВ. Для тяжелых атомов погрешность несколько выше.

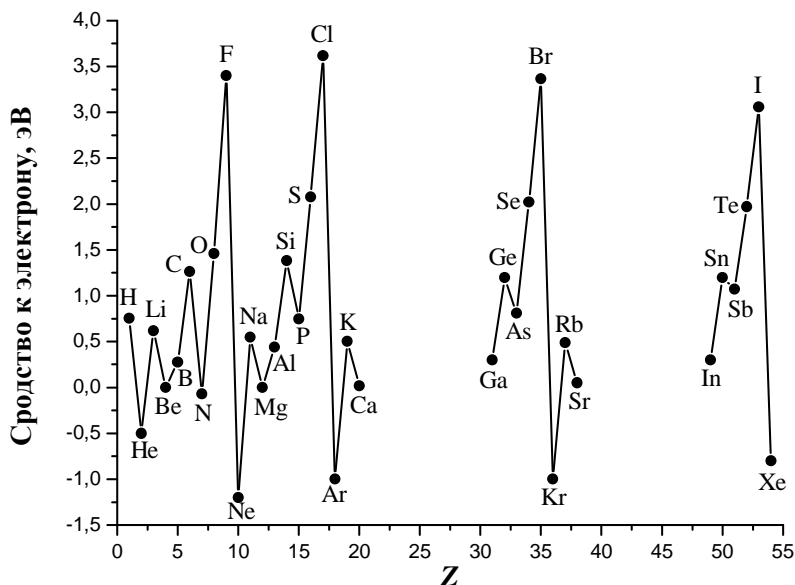


Рис. 7.6. Сродство к электрону атомов некоторых элементов.

Стабильность отрицательных ионов ограничена, так как электрон вне нейтрального атома притягивается к нему лишь слабыми поляризационными силами. Поэтому не существует устойчивого аниона с одним электроном в самой внешней оболочке. Но если избыточный электрон находится в частично заполненной оболочке и поэтому подвержен бо-

лее сильному притяжению ядра, то отрицательные ионы обычно стабильны.

Галогены имеют самое высокое сродство к электрону (рис. 7.6), поскольку при добавлении одного электрона они приобретают завершённую электронную конфигурацию благородного газа. Щелочные металлы, анионы которых слабо удерживают два внешних электрона, имеют низкое, но все же положительное сродство. Что касается бериллия²⁶ и щелочноземельных металлов, то их сродство к электрону близко к нулю, причем для Be и Mg имеют место небольшие отрицательные значения, для более тяжелых элементов из данной подгруппы – небольшое положительное. Благородные газы отличаются довольно значительным отрицательным сродством. Последние случаи как раз являются примерами неустойчивых анионов с одним электроном во внешней оболочке.

Литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика*. – М.: «Наука», 1989.
2. А.Н. Матвеев. *Атомная физика*. – М.: «Высшая школа», 1989.
3. У. Фано, Л. Фано. *Физика атомов и молекул*. – М.: «Наука», 1980
4. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. *Современная неорганическая химия*, ч. 1. – М.: «Мир», 1969.
5. Б.М. Смирнов. *Физика атома и иона*. – М.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Н.Ф. Степанов. *Квантовая механика и квантовая химия*. – М.: «Мир», 2001.
7. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. *Теория строения молекул*. – Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997.

²⁶ Благодаря особым химическим свойствам бериллий не относят к щелочноземельным металлам.