

3.13. Принцип Паули. Распределение электронов в атоме

3.13.1. Многоэлектронный атом

Для многоэлектронных атомов систематика уровней усложняется, случайное вырождение снимается, поскольку каждый электрон движется в поле, отличающемся от чисто кулоновского. Наличие других электронов искажает кулоновское поле ядра, и в общем случае нарушает сферическую симметрию потенциала поля.

Однако взаимодействие между электронами для большинства электронов атома меньше взаимодействия с ядром, поэтому в *первом приближении* можно считать, что каждый отдельный электрон движется независимо от других в среднем центрально-симметричном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами атома. Таким образом, в первом приближении рассматриваем одноэлектронные состояния, причем состояние каждого электрона по-прежнему может характеризоваться набором 4-х квантовых чисел: n, l, m, μ (или m_s, s):

- 1) главное квантовое число n ($= 1, 2, 3, 4, \dots$)
- 2) орбитальное квантовое число l ($= 0, 1, 2, 3, \dots$)
- 3) магнитное квантовое число m ($= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$)
- 4) спиновое квантовое число μ ($= \pm 1/2$)

Энергия зависит в первом приближении от квантовых чисел n, l и слабо зависит от m, μ . Основное энергетическое состояние системы получаем, когда электроны располагаются на самых нижних уровнях для того, чтобы была минимальная энергия всей системы – атома. Тогда, казалось бы, что все электроны должны находиться на нижнем $1s$ уровне (с орбитальным квантовым числом $l = 0$, моментом импульса $L = 0$), но опыт показывает, что это не так. Объяснение опыта состоит в свойствах распределения Ферми-Дирака и *принципа Паули*, который справедлив для фермионов.

Принцип Паули: в одной квантовой системе (атоме) в одном состоянии, характеризующемся одинаковыми квантовыми числами (n, l, m, μ), не может находиться более одного электрона.

Принцип Паули – это общий квантовомеханический принцип – относится ко всем микрочастицам с полужелтым спином (фермионам). Итак, в атоме не могут находиться 2 электрона в одном состоянии, определяемым набором квантовых чисел n, l, m, μ .

В параграфе § 3.11 рассматривали состояния атома водорода, при этом получали, что если рассматриваем уровень с главным квантовым числом n , то в нем находится n^2 состояний с разными значениями l и m . Если к этим возможным состояниям добавить 2 возможные спиновые проекции, то для уровня с главным квантовым числом n имеем $2n^2$ различных состояний. Совокупность электронов, находящихся на уровне энергии с одним значением n , образуют *оболочку*. Иногда оболочкой (подоболочкой) называют совокупность электронов с одинаковыми значениями квантовых чисел n и l .

Следовательно, если бы среднее поле, в котором находятся электроны, сохраняло бы кулоновский характер, то заполнение оболочек происходило бы идеальным образом как показано в Таблице 13.1. Сначала заполняется $1s$ - уровень, затем следующий по энергии $2s$ - уровень, затем – $2p$ -уровень и так далее (см Таблица 13.1).

Итак, сначала заполняются уровни с минимальным главным квантовым числом n и при этом с минимальным значением орбитального квантового числа l :

$$\begin{aligned} n &\Rightarrow \min \\ l &\Rightarrow \min \end{aligned} \tag{3.13.1}$$

По отношению к проекциям момента импульса m и спиновым проекциям μ уровни вырождены, и порядок их заполнения определяется тем, как взаимодействуют электроны с разными проекциями между собой, и зависит от полного момента импульса всей системы в целом, о котором речь пойдет в следующем параграфе. Распределением электронов по уровням определяются *электронные конфигурации* всех атомов,

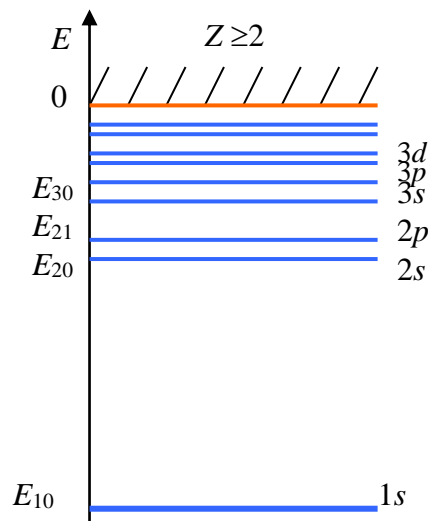


Рис. 13.1.

находящихся в основном состоянии. Таким образом, составляется *Периодическая система элементов*. Первые элементы таблицы имеют следующие электронные конфигурации:

Водород	Z = 1	H	1s
Гелий	Z = 2	He	1s ²
Литий	Z = 3	Li	1s ² 2s
Бериллий	Z = 4	Be	1s ² 2s ²
Бор	Z = 5	B	1s ² 2s ² 2p ¹
Углерод	Z = 6	C	1s ² 2s ² 2p ²
Азот	Z = 7	N	1s ² 2s ² 2p ³
Кислород	Z = 8	O	1s ² 2s ² 2p ⁴

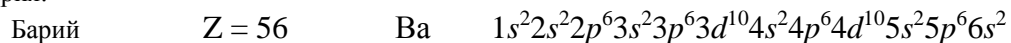
Таблица 13.1.

Оболочка	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	<i>m_s</i>	уровень	число электронов на уровне	число электронов в оболочке
K	1	0	0	±1/2	1s ²	2	2
L	2	0	0	±1/2	2s ²	2	8
		1	0	±1/2	2p ⁶	6	
			-1	±1/2			
M	3	0	0	±1/2	3s ²	2	18
		1	0	±1/2	3p ⁶	6	
			-1	±1/2			
		2	0	±1/2	3d ¹⁰	10	
			1	±1/2			
	-2	±1/2					

Правилом (3.13.1) и в Таблице 1 представлен тот порядок заполнения, который диктуется кулоновским характером поля атома. Однако опыт показывает, что такой порядок (3.13.1) заполнения электронных оболочек нарушается с ростом заряда ядра атома *Z*. Так, например, электронная конфигурация атома калия имеет следующий вид:



То есть вместо уровня *3d* вначале заполняется уровень *4s*, который имеет большее значение главного квантового числа. Отклонения от правила (3.13.1) далее с ростом *Z* наблюдаются чаще. Другой пример – атом бария:



Видно, что первые три оболочки (**K**, **L**, **M**) заполнены полностью, а в следующей оболочке – **N** (*n* = 4) – не заполнено состояние с орбитальным моментом *l* = 4 (*f*-состояние). Частично оказалась заполненной и следующая **O** – оболочка (*n* = 5), в то время как начала заполняться следующая оболочка с *n* = 6.

Эти изменения в заполнении уровней связаны с отклонением потенциального поля от чисто кулоновского поля, что связано с влиянием взаимодействия между электронами. Теоретические исследования потенциала, в котором движутся атомные электроны, позволили получить другое приближенное правило заполнения уровней атомов:

$$\begin{aligned} n + l &\Rightarrow \min \\ n &\Rightarrow \min \end{aligned} \quad (3.13.2)$$

Следуя этому правилу, мы можем получить правильные электронные конфигурации основных состояний практически всех атомов периодической системы. В самом деле, в атоме бария для $4f$ уровня имеем $n + l = 4 + 4 = 8$, что больше чем для остальных уровней: $5s - n + l = 5 + 0 = 5$, $5p - n + l = 5 + 1 = 6$, $6s - n + l = 6 + 0 = 6$. Уровень $5p$ заполняется раньше, чем $6s$, поскольку n меньше в первом случае.

Однако и правило (3.13.2) также является приближенным, поэтому существуют несколько отклонений от этого правила в порядке заполнения электронных уровней у тяжелых атомов. Например, появление $5d$ электронов в лантане La, $4f$ электронов в цери Ce и празеодиме Pr.