

Водородоподобные системы в квантовой механике и многоэлектронные атомы

1. Квантовомеханическая картина строения атома.
Квантовые числа
2. Пространственное квантование (Магнитное квантовое число)
3. Спин электрона. Опыт Штерна и Герлаха
4. Принципы неразличимости тождественных частиц. Фермионы и бозоны
5. Принципы Паули. Распределение электронов в атоме по состояниям
6. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

1. Квантовомеханическая картина строения атома

Согласно квантовой механике, не существует определенных круговых орбит электронов.

В силу волновой природы электрон «размазан» в пространстве, подобно «облаку» отрицательного заряда.

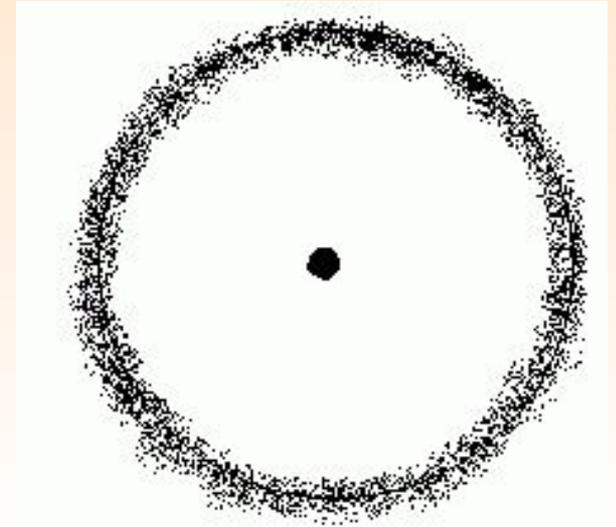
Для основного состояния атома можно вычислить:

$$\Psi(r) = \sqrt{\frac{1}{\pi r_1^3}} e^{-\frac{r}{r_1}},$$

где $\Psi(r)$ – волновая функция положения, зависящая от расстояния r до центра;

r_1 - радиус первой боровской орбиты.

Электронное облако в основном состоянии водорода сферически-симметрично



Электронное облако грубо характеризует «размеры» атома

Квантовая механика утверждает, что основная часть атома не представляет собой пустое пространство.

Т.к. $\Psi \rightarrow 0$ только при $r \rightarrow \infty$, мы заключаем, что и во вселенной не существует в подлинном смысле пустого пространства

Электронное облако можно интерпретировать как с корпускулярной, так и с волновой точки зрения.

Размытое в пространстве облако является результатом волновой природы электронов.

Электронное облако можно интерпретировать как **распределение вероятностей для данной частицы.**

Если измерить положение электрона 1000 раз, то большинство результатов измерений соответствовало бы точкам, в которых вероятность велика, хотя электрон случайно может оказаться и там, где вероятность мала.

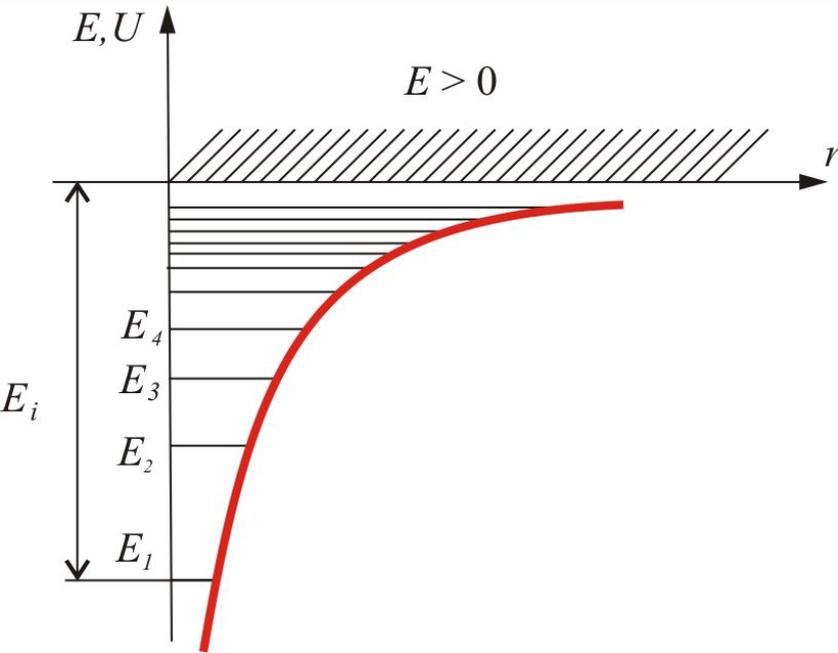
Не возможно предсказать траектории, по которым будет двигаться электрон

Можно вычислить вероятность обнаружить электрон в различных точках.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром, обладающим зарядом Ze (для атома водорода $Z=1$)

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

где r – расстояние между электроном и ядром.



Состояние электрона в атоме водорода описывается волновой функцией Ψ , удовлетворяющей стационарному уравнению Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \Psi = 0$$

E – полная энергия электрона в атоме.

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{- потенциальная энергия}$$

Уравнение **имеет решение, удовлетворяющее однозначности, конечности и непрерывности волновой функции Ψ , только при собственных значениях энергии:**

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{Z^2 m e^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2}$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, т.е. дискретного набора отрицательных значений энергии.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода приводит к появлению дискретных энергетических уровней:

При $E < 0$ движение электрона является связанным – он находится внутри гиперболической «потенциальной ямы». Самый низкий уровень E_1 , отвечающий минимальной возможной энергии – **основной**, все остальные $E_n > E_1$, ($n = 2, 3, 4, \dots$) – **возбужденные**.

При $E > 0$ движение электрона становится свободным; область $E > 0$ соответствует **ионизированному атому**.

Итак, если Бору пришлось вводить дополнительные гипотезы (постулаты), то в квантовой механике дискретные значения энергии, являясь следствием самой теории, вытекают непосредственно из решения уравнения Шредингера:

$$\nabla^2\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \right) \Psi = 0$$

Квантовые числа

В квантовой механике доказывається, что уравнению Шредингера удовлетворяют **собственные функции** Ψ_{nlm} , определяемые **три квантовыми числами**:

- **главным n ,**
- **орбитальным l**
- **магнитным m .**

Главное квантовое число n , определяет энергетические уровни электрона в атоме и может принимать любые целочисленные значения начиная с единицы ($n=1,2,3,\dots$).

Главное квантовое число n характеризует расстояние электрона от ядра – радиус орбиты.

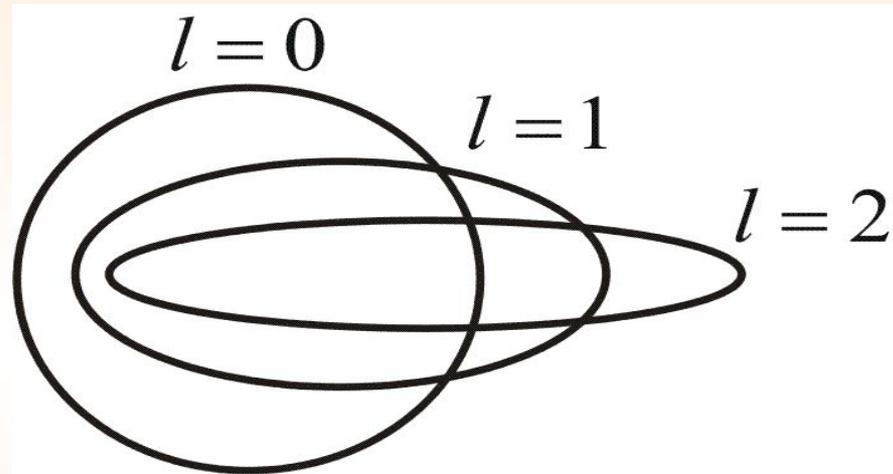
В атомной физике состояния электрона, соответствующие главному квантовому числу n , ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) принято обозначать буквами K, L, M, N, \dots

| | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| n | K | L | M | N |

Орбитальное квантовое число

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

характеризует эллиптичность орбиты электрона и определяет момент импульса электрона L



Состояния, соответствующие орбитальному числу $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, также обозначаются буквами *s, p, d, f, \dots*

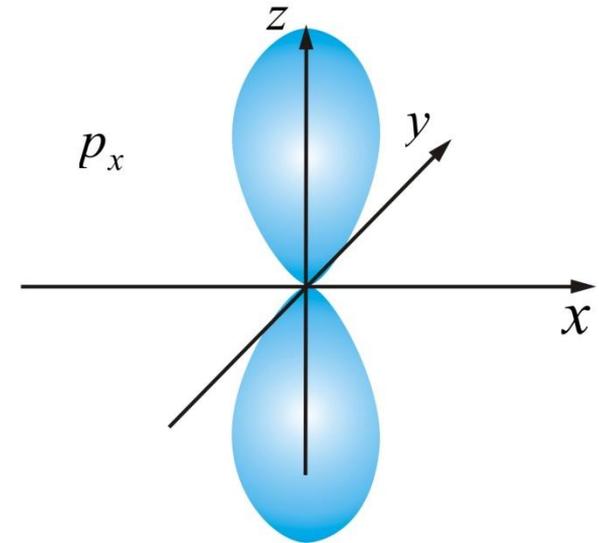
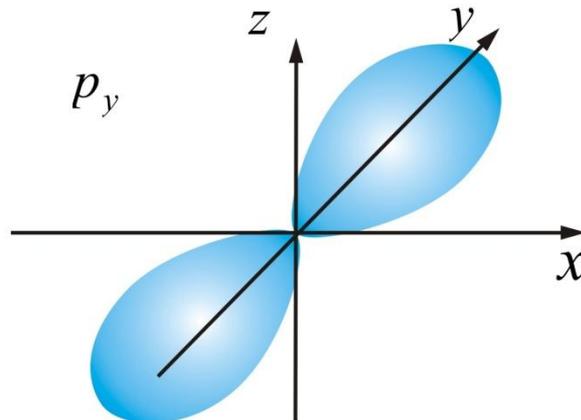
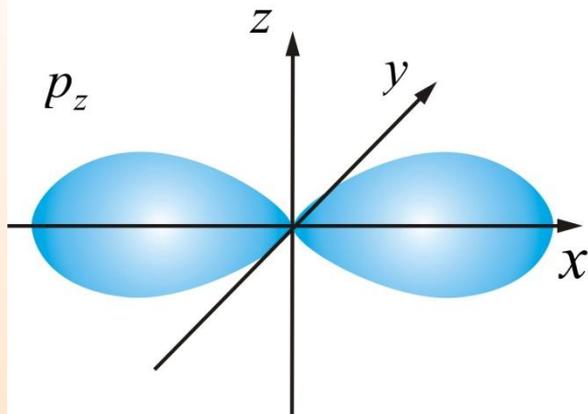
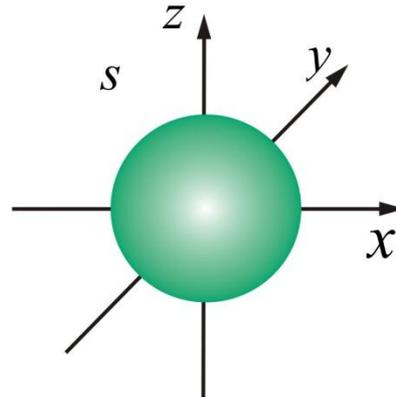
sharp, principal,
diffuse, fundamental

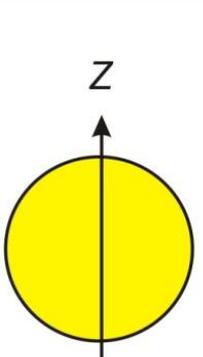
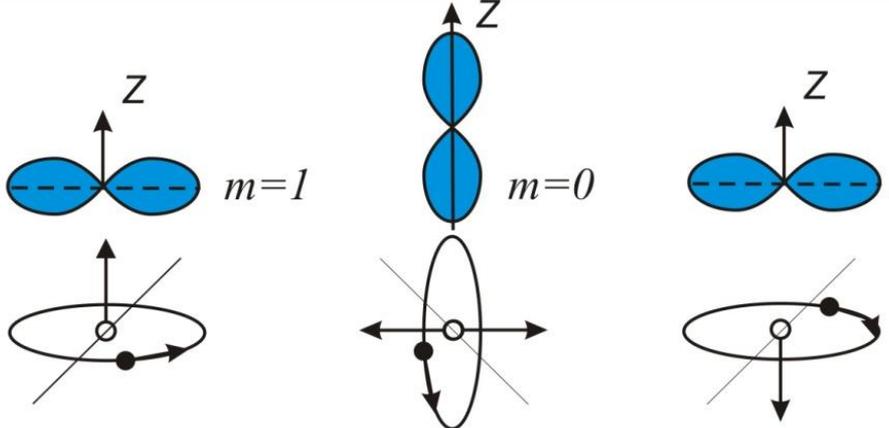
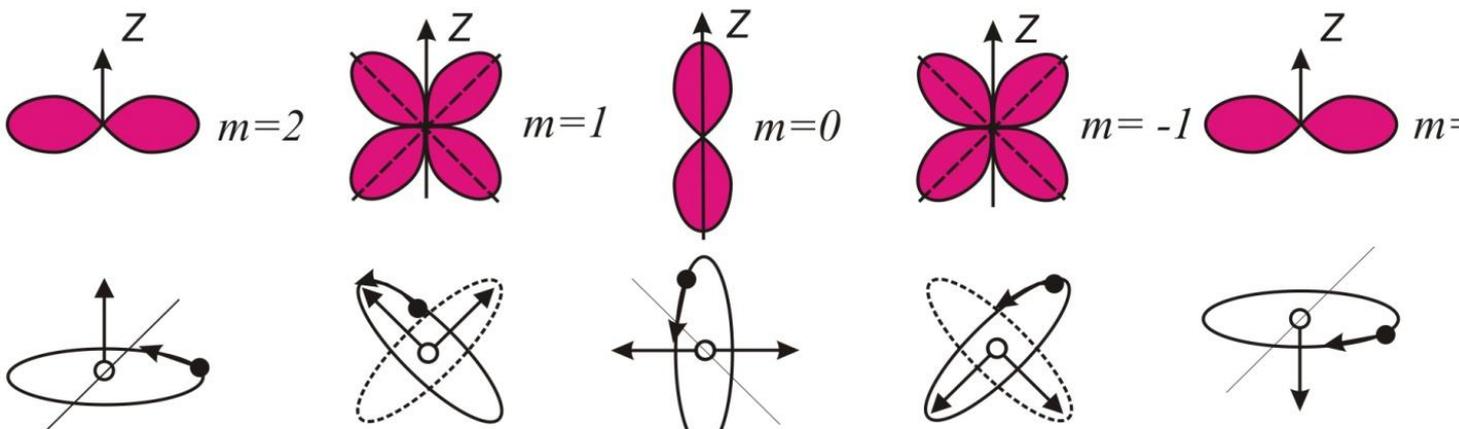
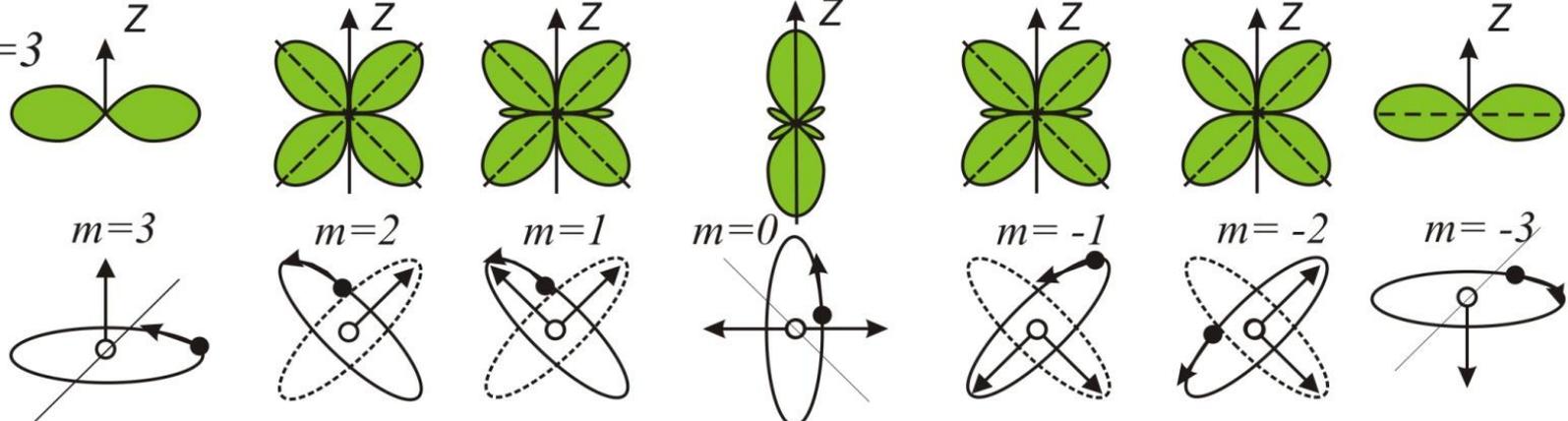
| | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| <i>l</i> | <i>s</i> | <i>p</i> | <i>d</i> | <i>f</i> |

Квадрат модуля функции $|\Psi|^2$ характеризует вероятность найти электрон в заданной точке.

Область пространства, в которой высока вероятность обнаружить электрон (не менее 0,95), называют орбиталью.

| | | |
|-----|---|---|
| l | 0 | 1 |
| | s | p |



| | | | |
|-------------|--|-------------|--|
| s-электроны | $l=0$  $M=0$ | p-электроны | $l=1$  $m=1$ $m=0$ $m=-1$ |
| d-электроны | $l=2$  $m=2$ $m=1$ $m=0$ $m=-1$ $m=-2$ | | |
| f-электроны | $l=3$  $m=3$ $m=2$ $m=1$ $m=0$ $m=-1$ $m=-2$ $m=-3$ | | |

Орбитали часто называют подоболочками оболочек, поскольку они характеризуют формы разных орбит, на которых можно обнаружить электроны, находящиеся в одной оболочке (при заданном квантовом числе n).

Решая уравнения Шредингера для атома можно получить выражения для **энергии, момента импульса и других динамических переменных** электрона без привлечения каких-либо постулатов.

Для электрона в потенциальном поле

$$U = -Ze^2 / r$$

Стационарное уравнение Шредингера

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0$$

Уравнение имеет решение при всех значениях $E > 0$, это соответствует свободному электрону:

При $E < 0$

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$, **т.е. энергия принимает дискретные значения.**

В квантовой механике широко используется понятие — *оператор*. Под оператором понимают *правило*, посредством которого одной функции φ сопоставляется другая функция f т.е.

$$f = \hat{Q} \varphi$$

\hat{Q} — символ обозначения оператора.

Есть операторы импульса, момента импульса и т.д.

$\frac{d}{dt}$ — оператор скорости; $\frac{d^2}{dt^2}$ — ускорения.

Если S — путь, то $\frac{dS}{dt} = v$ — скорость и т.д.

С помощью оператора **стационарное уравнение Шредингера** можно записать в виде

$$\nabla^2 \Psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0 \quad \hat{H} \Psi = E \Psi$$

Это традиционный вид записи уравнения Шредингера.

Здесь $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$ — *оператор энергии*.

Воздействуя на Ψ — функцию оператором момента импульса (движение электрона вокруг ядра осуществляется по криволинейной траектории) **МОЖНО получить выражение для момента импульса.**

Для момента импульса в квантовой механике вводятся четыре оператора: оператор квадрата момента импульса

$$\hat{L}^2$$

и три оператора проекций момента импульса на оси координат

$$\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$$

$$\hbar^2 \Psi = L^2 \Psi$$

Уравнение для момента импульса электрона.

Собственное значение орбитального момента импульса электрона L_e

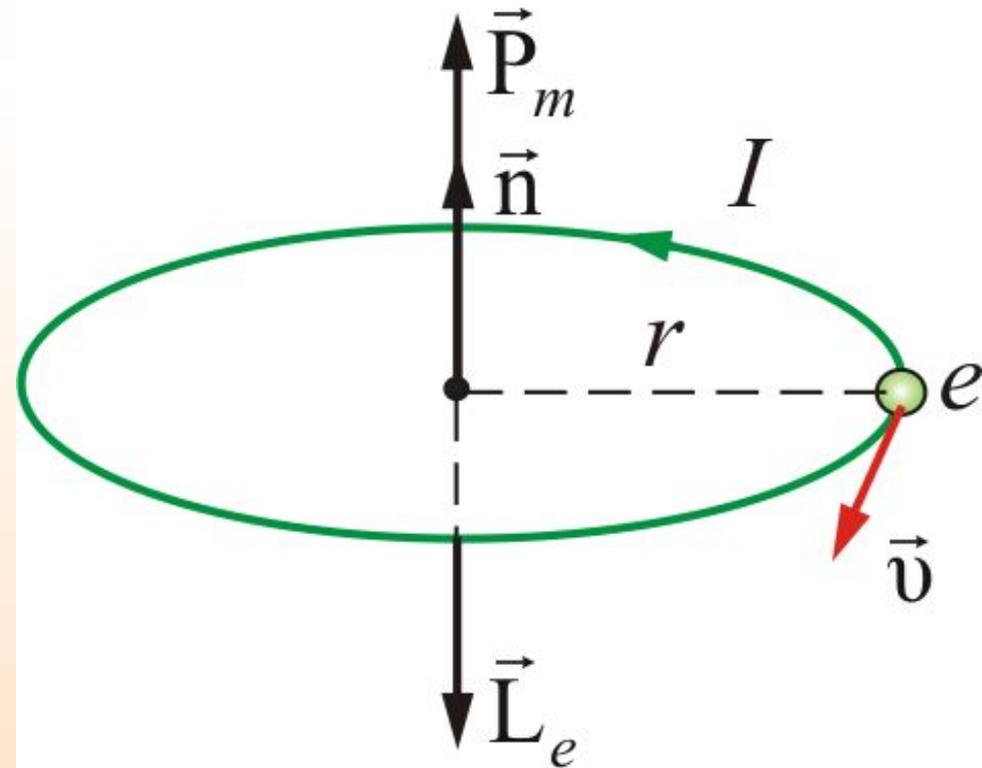
$$L_e = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

l – орбитальное квантовое число ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$)

Из этого выражения видно, что момент импульса электрона в атоме тоже **квантуется**.

2. Пространственное квантование (магнитное квантовое число)

Известно, что **орбитальный момент импульса** электрона и пропорциональный ему **магнитный момент** ориентированы перпендикулярно плоскости орбиты электрона и противоположно направлены.

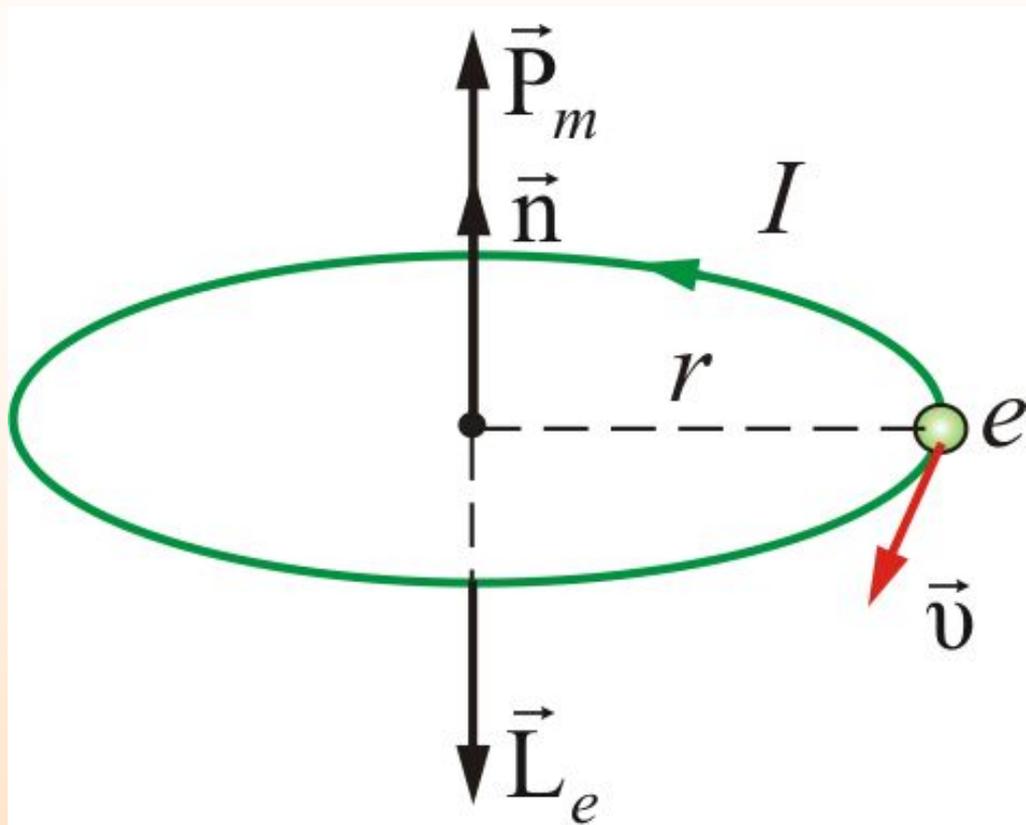


Между \vec{L} и \vec{P}_m существует связь

$$\vec{P}_m = -g\vec{L} = -\frac{|e|\hbar}{2m}\vec{L}$$

$$g = \frac{|e|\hbar}{2m}$$

– орбитальное гиромагнитное отношение.



Для задания ориентации \mathbf{L} и \mathbf{P}_m должно быть выбрано некоторое направление в пространстве.

За указанное направление выбирается направление внешнего магнитного поля

В классической физике представлялось само собой разумеющимся, что вектор орбитального момента импульса электрона \mathbf{L} (или магнитного момента \mathbf{P}_m) может быть ориентирован **относительно выбранного направления произвольным образом**, т.е. плоскость Боровских орбит тоже может быть ориентирована произвольно.

В квантовой механике строго доказывається (это следует из решения уравнения Шредингера), что **проекция (L_z)** вектора **L** на направление внешнего поля (**z**) **может принимать лишь целочисленные значения кратные \hbar**

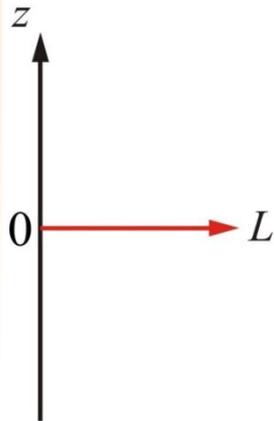
$$L_z = m\hbar$$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ – магнитное квантовое число.

l – орбитальное квантовое число,

Таким образом, **L** может принимать **$(2l + 1)$** ориентаций в пространстве.

Возможные ориентации вектора \mathbf{L} в состояниях s, p, d .

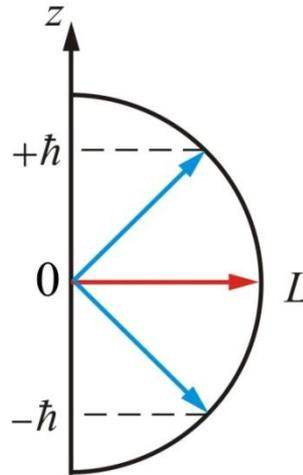


s -состояние

$$l = 0$$

$$m = 0$$

$$L_z = 0$$

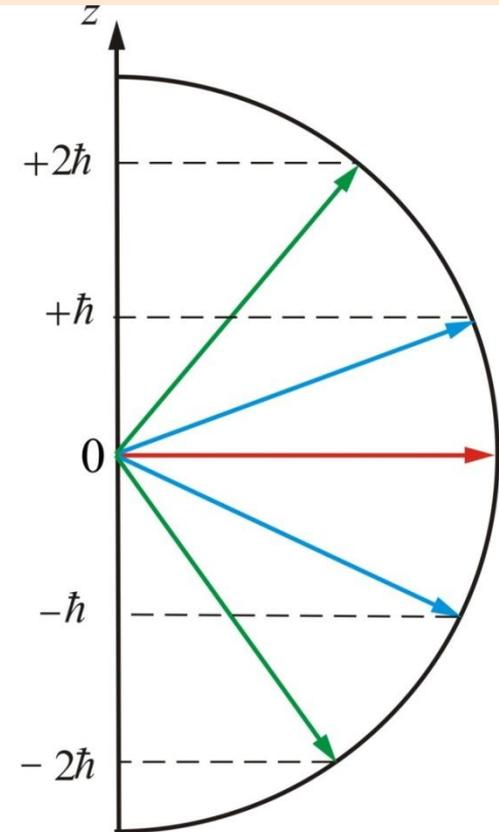


p -состояние

$$l = 1$$

$$m = 0, \pm 1$$

$$L_z = 0, \pm \hbar$$



d -состояние

$$l = 2$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$L_z = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$$

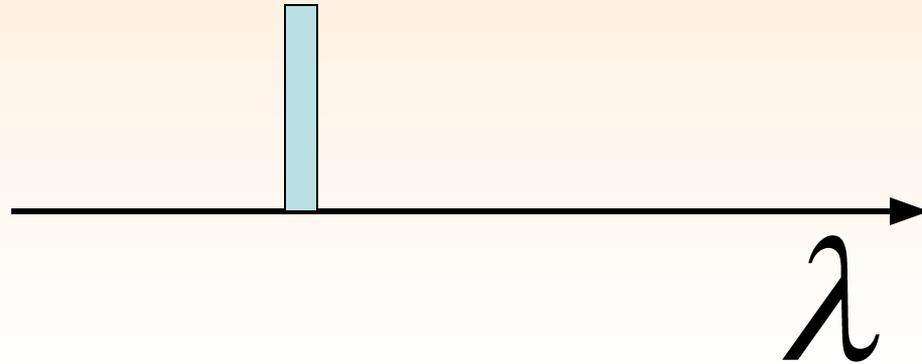
Таким образом, пространственное квантование приводит к «расщеплению» энергетических уровней на ряд подуровней.

Расщепление энергетических уровней в магнитном поле было обнаружено в 1896 г. голландским физиком П. Зееманом и получило название **эффекта Зеемана**.

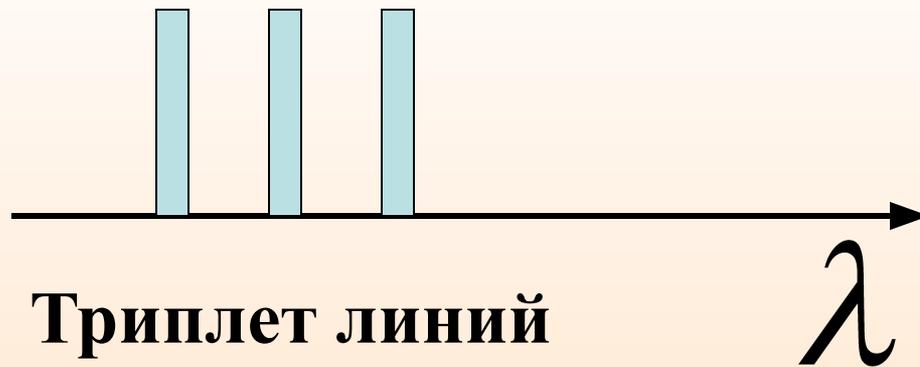
Расщепление уровней энергии во внешнем электрическом поле тоже доказано экспериментально и называется **эффектом Штарка**.

Эффект Зеемана

P - S переход



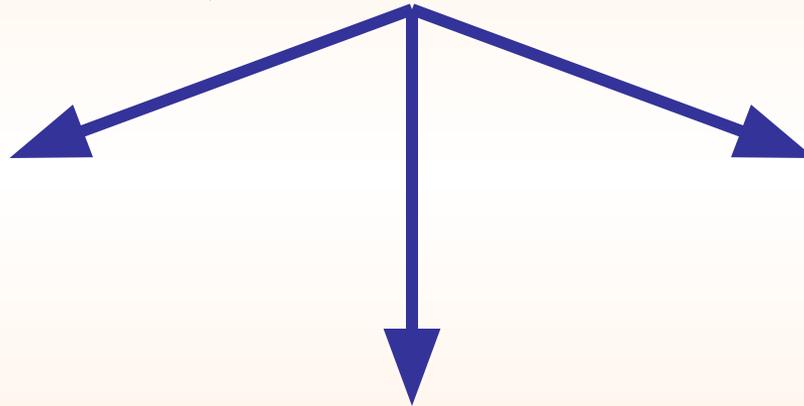
В магнитном
поле



Вектор индукции магнитного поля B



(для орбиты с $l = 1$).



Возможные ориентации вектора орбитального магнитного момента P_m

3. Опыт Штерна и Герлаха

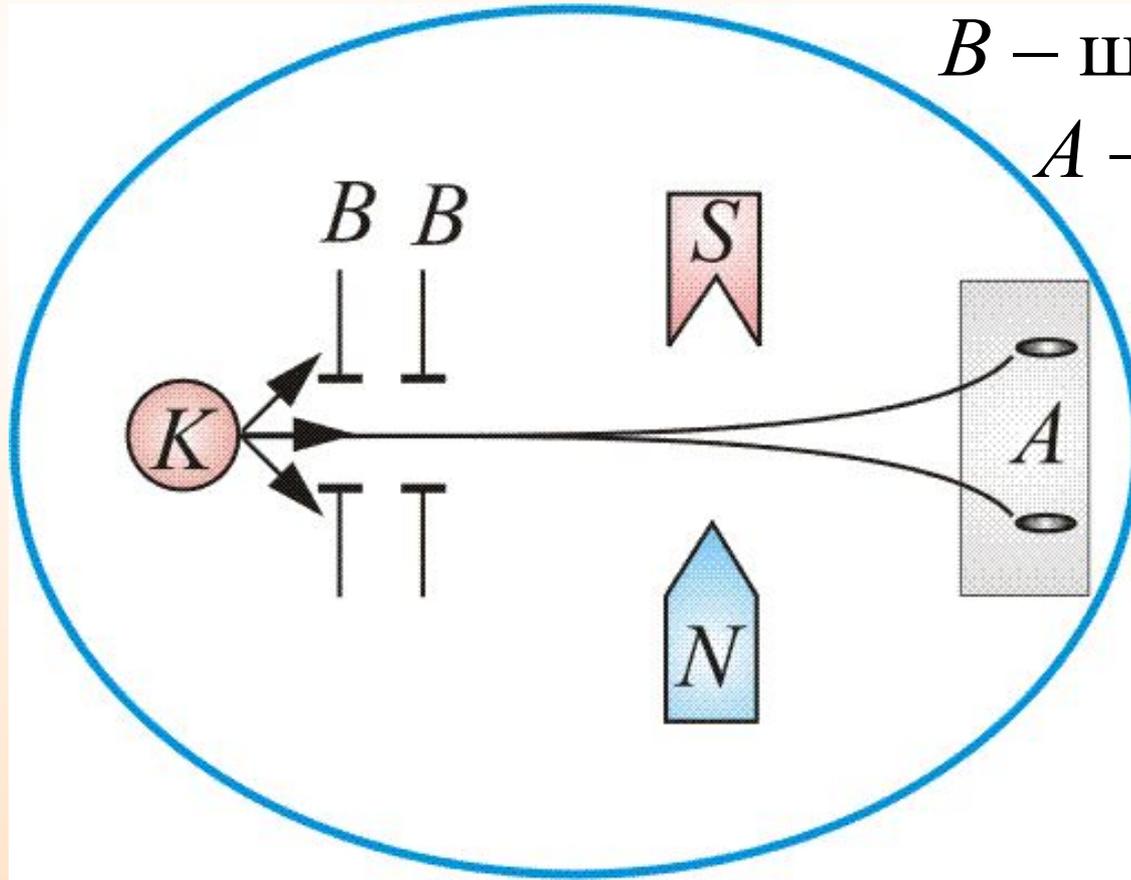
В 1922 году Штерн и Герлах поставили опыты, целью которых было измерение магнитных моментов P_m атомов различных химических элементов.

Для химических элементов, образующих первую группу таблицы Менделеева и имеющих **один валентный электрон**, магнитный момент атома равен магнитному моменту валентного электрона, т. е. одного электрона.

Идея опыта заключалась в измерении силы, действующей на атом в сильно - неоднородном магнитном поле.

Неоднородность магнитного поля должна быть такова, чтобы она сказывалась на расстояниях порядка размера атома. Только при этом можно было получить силу, действующую на каждый атом в отдельности.

В колбе вакуум 10^{-5} мм. рт. ст., **К** – серебряный шарик, который нагревался до температуры испарения. Атомы серебра летели с тепловой скоростью около 100 м/с



B – щелевые диафрагмы
A – фотопластинка.

Если бы момент импульса атома \vec{L} (и его магнитный момент \vec{P}_m) мог принимать произвольные ориентации в пространстве, т.е. в магнитном поле, то можно было ожидать непрерывного распределения попаданий атомов серебра на фотопластинку с большой плотностью попаданий в середине.

Но на опыте были получены совершенно неожиданные результаты: на фотопластинке получились **две резкие полосы** — все атомы отклонялись в магнитном поле двояким образом, соответствующим лишь **двум возможным ориентациям магнитного момента**.

Этим доказывался **квантовый** характер магнитных моментов электронов.

Количественный анализ показал, что проекция магнитного момента электрона равна

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0,927 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{Тл}^{-1} \text{ — магнетон Бора}$$

Т.е. для серебра Штерн и Герлах получили, что проекция магнитного момента атома (электрона) на направление магнитного поля численно равна магнетону Бора.

$$P_m = \frac{e}{2m} L = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

Опыты Штерна и Герлаха не только подтвердили пространственное квантование моментов импульсов в магнитном поле, но и дали экспериментальное подтверждение тому, что магнитные моменты электронов тоже состоят из некоторого числа «элементарных моментов», т.е. имеют дискретную природу.

Единицей измерения магнитных моментов электронов и атомов является магнетон Бора (\hbar – единица измерения механического момента импульса).

Кроме того, в этих опытах было обнаружено новое явление. Валентный электрон в основном состоянии атома серебра имеет орбитальное квантовое число $l = 0$ (s – состояние). Но при $l = 0$,

$$L = \hbar \sqrt{l(l + 1)} = 0$$

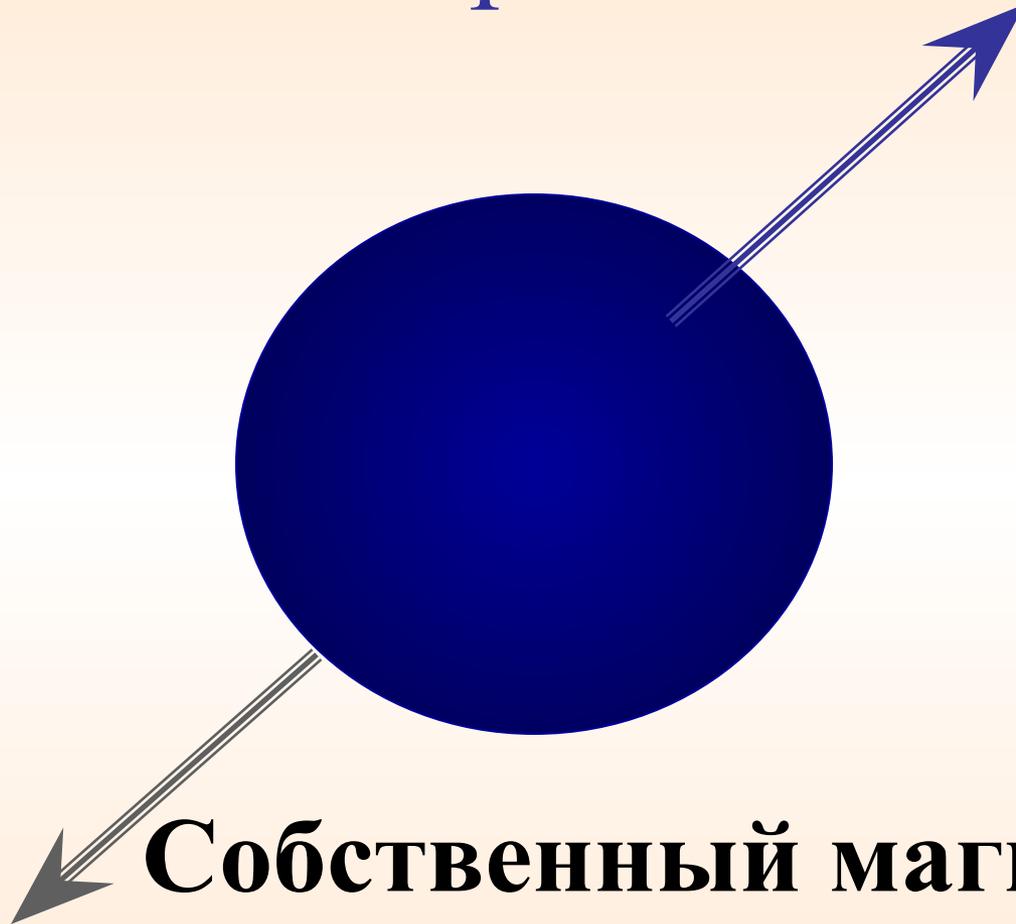
(проекция момента импульса на направление внешнего поля равна нулю).

Возник вопрос, пространственное квантование **какого момента импульса** обнаружилось в этих опытах и проекция какого магнитного момента равна магнетону Бора?

В 1925 г. студенты Геттингенского университета **Гаудсмит** и **Уленбек** предложили существование **собственного механического момента импульса у электрона S (спина)** и, соответственно, **собственного магнитного момента электрона m_s** .

Введение понятия спина сразу объяснило ряд затруднений, имевшихся к тому времени в квантовой механике и в первую очередь, результатов опытов Штерна и Герлаха.

Спин электрона S



**Собственный магнитный
момент электрона**

Авторы дали такое толкование **спина: электрон вращающийся волчок.**

Но тогда следует, что «поверхность» волчка (электрона) должна вращаться с линейной скоростью равной $300c$, где c – скорость света.

Спин, как заряд и масса есть свойство электрона.

П. Дирак впоследствии показал, что существование спина вытекает из решения релятивистского волнового уравнения Шредингера.

Из общих выводов квантовой механики следует, что **СПИН**

$$L_S = \hbar \sqrt{S(S + 1)}$$

S –спиновое квантовое число.

Аналогично, проекция спина на ось z (L_{Sz}) (ось z совпадает с направлением внешнего магнитного поля) должна быть квантована и вектор L_{Sz} может иметь $(2S + 1)$ различных ориентаций в магнитном поле.

Из опытов Штерна и Герлаха следует, что таких ориентаций **всего две**:

$$2S + 1 = 2, \text{ а значит}$$
$$S = 1/2.$$

Для атомов первой группы, валентный электрон которых находится в s – состоянии ($l = 0$) **момент импульса атома равен спину валентного электрона.**

Поэтому **обнаруженное для таких атомов пространственное квантование момента импульса в магнитном поле является доказательством наличия у спина лишь двух ориентаций во внешнем поле.**

Численное значение спина электрона

$$L_S = \sqrt{(1/2)(1/2 + 1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}\hbar}{2}$$

По аналогии с пространственным квантованием орбитального момента (L) проекция $L_{Sz} = m_S \hbar$,

Проекция спина на направление внешнего магнитного поля, являясь квантовой величиной, определяется выражением:

$$L_{sz} = \hbar m_s$$

где m_s – магнитное спиновое квантовое число и может принимать только два значения.

$$m_s = \pm 1/2$$

Таким образом:

1. Магнитное спиновое квантовое число m_s может принимать два значения. $m_s = \pm 1/2$

2. Спиновое квантовое число S имеет только одно значение $S = 1/2$.

3. Проекция спинового механического момента импульса на направление внешнего магнитного поля может принимать два значения:

$$L_{S_z} = \pm 1/2 \hbar$$

Проекция магнитного момента электрона на направление внешнего поля:

$$P_{mSz} = \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$$

(часто говорят о собственном магнитном моменте электрона)

Отношение

$$\frac{P_{msz}}{L_{sz}} = -\frac{e}{m_e} = \gamma_s$$

— спиновое гиромагнитное отношение.

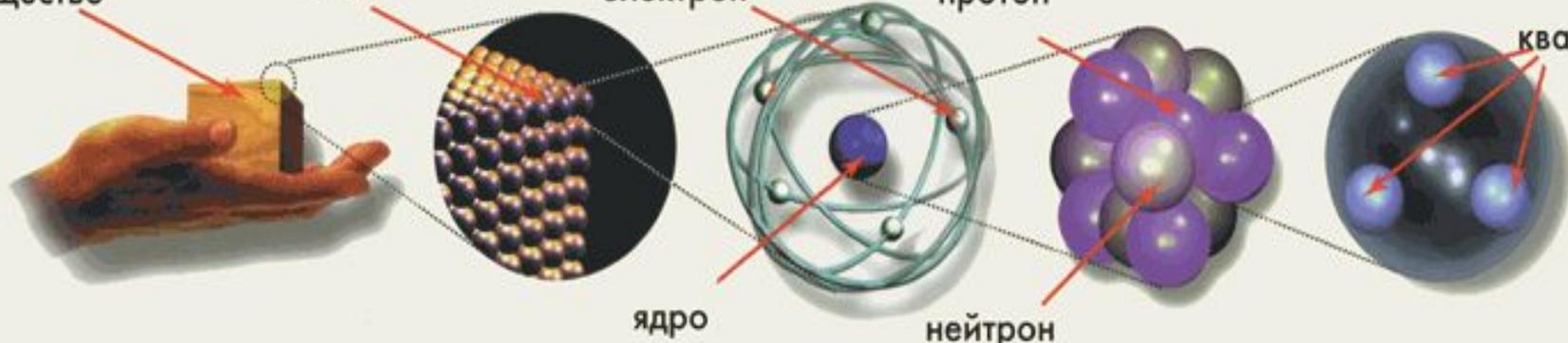
вещество

атом

электрон

протон

кварки



ядро

нейтрон

Фундаментальные фермионы

ЛЕПТОНЫ

Электрический заряд

-1

0

Частицы окружающего мира принадлежат этой группе.

Эти частицы существовали в первый момент после «Большого взрыва».

Теперь их можно обнаружить в космосе и на ускорителях частиц.

| | -1 | 0 |
|--|----|---|
| Электрон переносит электрический ток $M = 0.511 \text{ МэВ}/c^2$ | | Электронное нейтрино играет фундаментальную роль при горении солнца, каждую секунду около вас пролетают миллиарды этих частиц |
| Мюон аналог электрона, время жизни - 2 микросекунды $M = 106 \text{ МэВ}/c^2$ | | Мюонное нейтрино образуется при рождении и распаде мюона $M < 0.2 \text{ МэВ}/c^2$ |
| Тау аналог электрона, время жизни - $3 \cdot 10^{-13}$ $M = 1777 \text{ МэВ}/c^2$ | | Тау нейтрино образуется при рождении и распаде тау лептона, открыто в 1975 г. $M < 20 \text{ МэВ}/c^2$ |

КВАРКИ

+2/3

-1/3

| | +2/3 | -1/3 |
|---|------|---|
| u-кварк входит в состав протонов и нейтронов $M = 3 \text{ МэВ}/c^2$ | | d-кварк входит в состав протонов и нейтронов $M = 6 \text{ МэВ}/c^2$ |
| s-кварк (очарованный) открыт в 1974 г. $M = 1300 \text{ МэВ}/c^2$ | | χ-кварк (странный) открыт в 1964 г. $M = 100 \text{ МэВ}/c^2$ |
| t-кварк открыт в 1995 г. $M = 175000 \text{ МэВ}/c^2$ | | b-кварк (прекрасный) открыт в 1977 г. $M = 4300 \text{ МэВ}/c^2$ |

Кванты фундаментальных полей

Глюоны
кванты сильного взаимодействия

кварки и глюоны

Фотоны
кванты электромагнитных полей

Все заряженные частицы

Взаимодействуют:

Объекты: протон, нейтрон, атомные ядра, пи-мезон и др. мезоны

атомы, молекулы

Процессы: деление и синтез атомных ядер

электричество, магнетизм, распространение света, радиоволны

Промежуточные векторные бозоны кванты слабого взаимодействия

W⁻, W⁺, Z⁰

кварки, лептоны, промежуточные бозоны

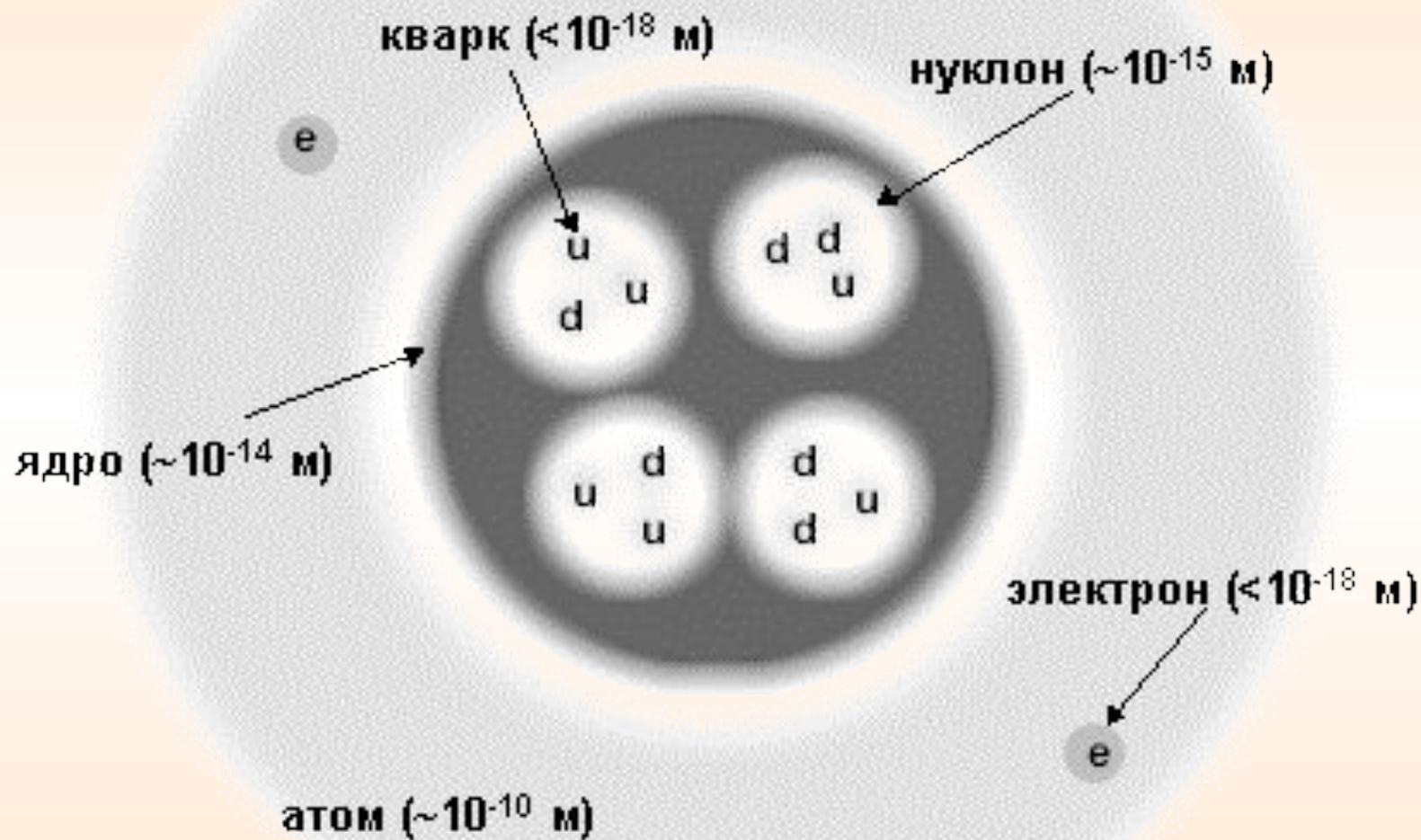
Гравитоны
кванты гравитации

все частицы

бета-распад ядер, распад нейтрона и мюона

солнечная система, галактики, черные дыры

притяжение тел



4. Принципы неразличимости тождественных частиц.

Фермионы и бозоны

Пусть квантовомеханическая система состоит из одинаковых частиц, например электронов. Все электроны имеют одинаковые физические свойства — массу, электрический заряд, спин и другие внутренние характеристики (например, квантовые числа). Такие частицы называют **тождественными**.

Необходимые свойства системы одинаковых тождественных частиц проявляются в **фундаментальном принципе квантовой механики** — **принципе неразличимости тождественных частиц: невозможно экспериментально различить тождественные частицы.**

Из соотношения неопределенности вытекает, что для микрочастиц вообще не применимо понятие траектории; состояние микрочастицы описывается волновой функцией, позволяющей лишь вычислять вероятность $|\Psi|^2$ нахождения микрочастицы в окрестностях той или иной точки пространства.

Если же волновые функции двух тождественных частиц в пространстве перекрываются, то разговор о том какая частица находится в данной области, вообще лишен смысла: можно говорить лишь о вероятности нахождения в данной области одной из тождественных частиц.

Принимая во внимание физический смысл величины $|\Psi|^2$, принцип неразличимости тождественных частиц можно записать в виде:

$$|\Psi(x_1, x_2)|^2 = |\Psi(x_2, x_1)|^2$$

где x_1 и x_2 — соответственно совокупность пространственных и силовых координат первой и второй частиц.

Из этого выражения вытекает, что возможны два случая:

$$\Psi(x_1, x_2) = \pm \Psi(x_2, x_1),$$

Установлено, **частицы с полуцелым спином** (например, электроны, нейтроны и протоны) описываются **антисимметричными волновыми функциями** и подчиняются статистике **Ферми-Дирака**; эти частицы называются **фермионами**.

Частицы с нулевым или целочисленным спином (например, фотоны, π -мезоны) описываются **симметричными волновыми функциями** и подчиняются статистике **Бозе - Эйнштейна**; эти частицы называются **бозонами**.



ПАУЛИ Вольфганг (1900 – 1958)– немецкий физик-теоретик. Работы относятся ко многим разделам современной теоретической физики, в развитии которых он принимал непосредственное участие, в частности **квантовой механике, квантовой электродинамике, теории относительности, квантовой теории поля, ядерной физике, физике элементарных частиц.**

5. Принципы Паули.

Распределение электронов в атоме по состояниям

В. Паули сформулировал принцип, согласно которому системы фермионов встречаются в природе только в состояниях, описываемых антисимметричными волновыми функциями (квантовомеханическая формулировка принципа Паули).

В системе одинаковых фермионов любые два из них не могут одновременно находиться в одном и том же состоянии.

Состояние электрона в атоме однозначно определяется набором четырех квантовых чисел:

- **Главного n** ($n = K, L, N, M, \dots$).
- **Орбитального l** ($l = s, p, d, f, \dots$),
обычно эти состояния обозначают: 1s, 2d, 3f.
- **Магнитного m** ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$).
- **Магнитного спинового m_s** ($m_s = \pm 1/2$).

Распределение электронов в атоме происходит по принципу Паули:

в одном и том же атоме, не может быть более одного электрона с одинаковым набором четырех квантовых чисел n, l, m, m_s .

$$Z(n, l, m, m_s) = 0 \text{ или } 1,$$

где $Z(n, l, m, m_s)$ число электронов, находящихся в квантовом состоянии, описываемым набором четырех квантовых чисел: n, l, m, m_s .

Таким образом, принцип Паули утверждает, **что два электрона, связанные в одном и том же атоме различаются значениями по крайней мере одного квантового числа.**

Максимальное число $Z_2(n, l, m_s)$ электронов, находящихся в состояниях, описываемых набором трех квантовых чисел n , l и m и отличающихся только ориентацией спинов электронов равно:

$$Z_2(n, l, m_s) = 2,$$

т.к. спиновое квантовое число может принимать лишь два значения $1/2$ и $-1/2$.

Максимальное число $Z_3(n, l)$ электронов находящихся в состояниях, определяемых двумя квантовыми числами n и l :

$$Z_3(n, l) = 2(2l + 1).$$

Максимальное число электронов, находящихся в состояниях, определяемых значением главного квантового числа n , равно:

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

Совокупность электронов в многоэлектронном атоме, имеющих одно и то же главное квантовое число n , называется **электронной оболочкой или слоем**.

В каждой из оболочек электроны распределяются по подоболочкам, соответствующим данному l .

Область пространства, в которой высока вероятность обнаружить электрон (не менее 0,95), называют **подоболочкой** или **орбиталью**.

Основные типы орбиталей обозначают буквами **s**, **p**, **d**, **f** (от слов sharp, principal, diffuse, fundamental).

Вид двух основных типов орбиталей s (она одна), p (их три), по которым размазан электронный заряд, показан на рисунке.

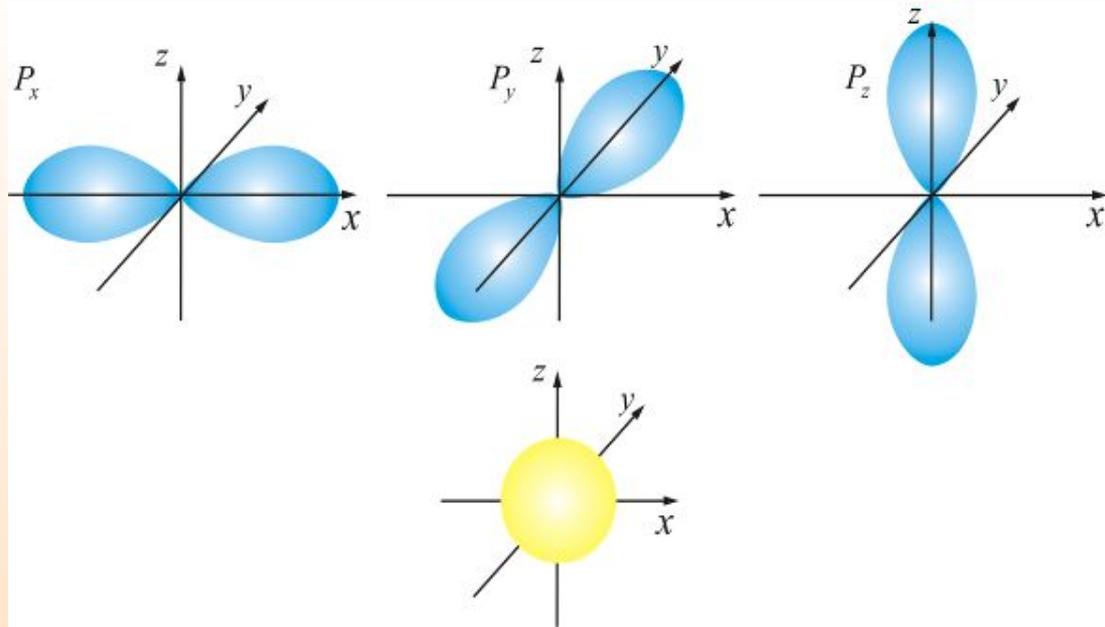


Таблица 1

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Главное квантовое число n | 1 | 2 | 3 | | | 4 | | | | 5 | | | | | |
| Символ оболочки | K | L | M | | | N | | | | O | | | | | |
| Максимальное число электронов в оболочке | 2 | 8 | 18 | | | 32 | | | | 50 | | | | | |
| Орбитальное квантовое число l | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Символ подоболочки | 1 s | 2 s | 2 p | 3 s | 3 p | 3 d | 4 s | 4 p | 4 d | 4 f | 5 s | 5 p | 5 d | 5 f | 5 g |
| Максимальное число электронов в подоболочке | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 1 0 | 2 | 6 | 1 0 | 1 4 | 2 | 6 | 1 0 | 1 4 | 1 8 |

6. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В начале XIX в., с развитием идей химической атомистики и методов химического анализа, появились первые попытки систематизации элементов по их атомному весу, признанному основной количественной характеристикой элемента.

1817 г. И.В. Дёберейнер

1843 г. Л. Гмелин

1863 г. А. де Шанкуртуа

1864 г. Д. Ньюлендс

1857 – 1868 гг. У. Одлинг

1864 г. Л. Мейер

1869 г. Д.И. Менделеев

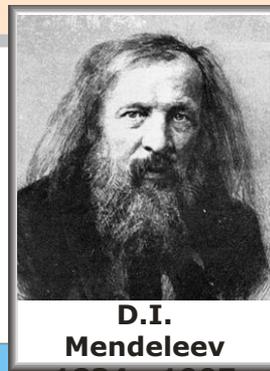
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

| ПЕРИОДЫ | Г Р У П П Ы | | | | | | | | Э Л Е М Е Н Т О В | | | | | |
|----------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--|--|--|---------------------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | |
| 1 | H 1 1,008 | | | | | | | | | | | | | 2 He 4,003 |
| 2 | Li 3 6,94 | Be 4 9,01 | B 5 10,81 | C 6 12,01 | N 7 14,01 | O 8 16,0 | F 9 19,0 | | | | | | | 10 Ne 20,18 |
| 3 | Na 11 22,99 | Mg 12 24,3 | Al 13 26,98 | Si 14 28,09 | P 15 30,97 | S 16 32,06 | Cl 17 35,45 | | | | | | | 18 Ar 39,95 |
| 4 | K 19 39,10 | Ca 20 40,1 | Sc 21 44,96 | Ti 22 47,9 | V 23 50,9 | Cr 24 52,0 | Mn 25 54,94 | Fe 26 55,85 | Co 27 58,93 | Ni 28 58,71 | | | | |
| | Cu 29 63,55 | Zn 30 65,4 | Ga 31 69,7 | Ge 32 72,59 | As 33 74,92 | Se 34 78,96 | Br 35 79,9 | | | | | | | 36 Kr 83,80 |
| 5 | Rb 37 85,47 | Sr 38 87,6 | Y 39 88,9 | Zr 40 91,2 | Nb 41 92,9 | Mo 42 95,94 | Tc 43 (99) | Ru 44 101,1 | Rh 45 102,9 | Pd 46 106,4 | | | | |
| | Ag 47 107,9 | Cd 48 112,4 | In 49 114,8 | Sn 50 118,7 | Sb 51 121,75 | Te 52 127,6 | I 53 126,9 | | | | | | | 54 Xe 131,3 |
| 6 | Cs 55 132,9 | Ba 56 137,3 | * La 57 138,9 | Hf 72 178,5 | Ta 73 180,9 | W 74 183,8 | Re 75 186,2 | Os 76 190,2 | Ir 77 192,2 | Pt 78 195,1 | | | | |
| | Au 79 196,9 | Hg 80 200,6 | Tl 81 204,4 | Pb 82 207,2 | Bi 83 208,9 | Po 84 (210) | At 85 (210) | | | | | | | 86 Rn (222) |
| 7 | Fr 87 (223) | Ra 88 (226) | ** Ac 89 (227) | Rf 104 (261) | Db 105 (262) | Sg 106 (263) | Bh 107 (264) | Hs 108 (265) | Mt 109 (266) | | | | | |

* ЛАНТАНОИДЫ

** АКТИНОИДЫ

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| 90 | 91 | 92 | 93 | 94 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 | 100 | 101 | 102 | 103 |
| Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |



D.I. Mendeleev

1834 - 1907

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

| период | ряд | группы элементов | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|------|---|--|---|------------------------------|---|--|--|--|---|---|--|---|---|------------------------------|--|------------------------------|----|---|---|-----|---|--|-----------------------------|---|
| | | a | I | б | a | II | б | a | III | б | a | IV | б | a | V | б | a | VI | б | a | VII | б | a | VIII | б |
| 1 | I | Водород H 1,00794 Hydrogen | 1 1s ¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | Гелий He 4,0026 Helium | 2 1s ² | |
| 2 | II | Литий Li 6,941 Lithium | 3 2s ¹ | Бериллий Be 9,012182 Beryllium | 4 2s ² | Бор B 10,811 Boron | 5 2p ¹ | Углерод C 12,011 Carbon | 6 2p ² | Азот N 14,00674 Nitrogen | 7 2p ³ | Кислород O 15,9994 Oxygen | 8 2p ⁴ | Фтор F 18,9984032 Fluorine | 9 2p ⁵ | Неон Ne 20,1797 Neon | 10 2p ⁶ | | | | | | | | |
| 3 | III | Натрий Na 22,989768 Sodium | 11 3s ¹ | Магний Mg 24,3050 Magnesium | 12 3s ² | Алюминий Al 26,981539 Aluminum | 13 3p ¹ | Кремний Si 28,0855 Silicon | 14 3p ² | Фосфор P 30,973762 Phosphorus | 15 3p ³ | Сера S 32,066 Sulfur | 16 3p ⁴ | Хлор Cl 35,4527 Chlorine | 17 3p ⁵ | Аргон Ar 39,948 Argon | 18 3p ⁶ | | | | | | | | |
| 4 | IV | Калий K 39,0983 Potassium | 19 4s ¹ | Кальций Ca 40,078 Calcium | 20 4s ² | | 21 Скандий 3d ⁴ 4s ² Sc 44,955910 Scandium | 22 Титан 3d ⁴ 4s ² Ti 47,88 Titanium | 23 Ванадий 3d ⁴ 4s ² V 50,9415 Vanadium | 24 Хром 3d ⁴ 4s ² Cr 51,9961 Chromium | 25 Марганец 3d ⁴ 4s ² Mn 54,93805 Manganese | 26 Железо 3d ⁴ 4s ² Fe 55,847 Iron | 27 Кобальт 3d ⁶ 4s ² Co 58,9332 Cobalt | 28 Никель 3d ⁸ 4s ² Ni 58,6934 Nickel | | | | | | | | | | | |
| | V | | 29 Медь 3d ¹⁰ 4s ¹ Cu 63,546 Copper | 30 Цинк 3d ¹⁰ 4s ² Zn 65,39 Zinc | | Галлий 3d ¹⁰ 4s ² Ga 69,723 Gallium | 31 4p ¹ | Германий 3d ¹⁰ 4s ² Ge 72,61 Germanium | 32 4p ² | Мышьяк 3d ¹⁰ 4s ² As 74,92159 Arsenic | 33 4p ³ | Селен 3d ¹⁰ 4s ² Se 78,96 Selenium | 34 4p ⁴ | Бром 3d ¹⁰ 4s ² Br 79,904 Bromine | 35 4p ⁵ | Криpton 3d ¹⁰ 4s ² Kr 83,80 Krypton | 36 4p ⁶ | | | | | | | | |
| 5 | VI | Рубидий Rb 85,4678 Rubidium | 37 5s ¹ | Стронций Sr 87,62 Strontium | 38 5s ² | | 39 Иттрий 4d ⁵ 5s ² Y 88,90585 Yttrium | 40 Церий 4d ⁵ 5s ² Zr 91,224 Zirconium | 41 Ниобий 4d ⁵ 5s ² Nb 92,90638 Niobium | 42 Молибден 4d ⁵ 5s ² Mo 95,94 Molybdenum | 43 Технеций 4d ⁵ 5s ² Tc [98] Technetium | 44 Рутений 4d ⁵ 5s ² Ru 101,07 Ruthenium | 45 Родий 4d ⁵ 5s ² Rh 102,90550 Rhodium | 46 Палладий 4d ¹⁰ Pd 106,42 Palladium | | | | | | | | | | | |
| | VII | | 47 Серебро 4d ¹⁰ 5s ¹ Ag 107,8682 Silver | 48 Кадмий 4d ¹⁰ 5s ² Cd 112,411 Cadmium | | Индий 4d ¹⁰ 5s ² In 114,818 Indium | 49 5p ¹ | Олово 4d ¹⁰ 5s ² Sn 118,710 Tin | 50 5p ² | Сурьма 4d ¹⁰ 5s ² Sb 121,757 Antimony | 51 5p ³ | Телур 4d ¹⁰ 5s ² Te 127,60 Tellurium | 52 5p ⁴ | Иод 4d ¹⁰ 5s ² I 126,90447 Iodine | 53 5p ⁵ | Ксенон 4d ¹⁰ 5s ² Xe 131,29 Xenon | 54 5p ⁶ | | | | | | | | |
| 6 | VIII | Цезий Cs 132,90543 Cesium | 55 6s ¹ | Барий Ba 137,327 Barium | 56 6s ² | | 57 Лантан 5d ¹ 6s ² La 138,9055 Lanthanum | 72 Гафний 5d ⁴ 6s ² Hf 178,49 Hafnium | 73 Тантал 5d ⁴ 6s ² Ta 180,9479 Tantalum | 74 Вольфрам 5d ⁴ 6s ² W 183,84 Tungsten | 75 Рений 5d ⁴ 6s ² Re 186,207 Rhenium | 76 Осмий 5d ⁴ 6s ² Os 190,23 Osmium | 77 Иридий 5d ⁶ 6s ² Ir 192,22 Iridium | 78 Платина 5d ⁸ 6s ² Pt 195,08 Platinum | | | | | | | | | | | |
| | IX | | 79 Золото 5d ¹⁰ 6s ¹ Au 196,96654 Gold | 80 Ртуть 5d ¹⁰ 6s ² Hg 200,59 Mercury | | Таллий 5d ¹⁰ 6s ² Tl 204,3833 Thallium | 81 6p ¹ | Свинец 5d ¹⁰ 6s ² Pb 207,2 Lead | 82 6p ² | Висмут 5d ¹⁰ 6s ² Bi 208,98037 Bismuth | 83 6p ³ | Полоний 5d ¹⁰ 6s ² Po [209] Polonium | 84 6p ⁴ | Астат 5d ¹⁰ 6s ² At [210] Astatine | 85 6p ⁵ | Радон 5d ¹⁰ 6s ² Rn [222] Radon | 86 6p ⁶ | | | | | | | | |
| 7 | X | Франций Fr [223] Francium | 87 7s ¹ | Радий Ra 226,025 Radium | 88 7s ² | | 89 Актиний 6d ¹ 7s ² Ac [227] Actinium | 104 Рutherfordium Rf [261] Rutherfordium | 105 Дубний Db [262] Dubnium | 106 Сиборгий Sg [266] Seaborgium | 107 Борий Bh [267] Bohrium | 108 Хассий Hs [269] Hassium | 109 Мейтнерий Mt [268] Meitnerium | 110 Дармштадтий Ds [269] Darmstadtium | | | | | | | | | | | |
| | XI | | 111 | 112 | | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | | | | | | | | | | | | | | |

Лантаноиды Lanthanides

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|---|--|---|---|---|---|---|---|--|
| Церий Ce 4f ⁵ 5d ¹ 140,115 Cerium | Прозодим Pr 4f ³ 140,90765 Praseodymium | Неодим Nd 4f ⁴ 144,24 Neodymium | Прометий Pm 4f ⁵ [145] Promethium | Самарий Sm 4f ⁶ 150,36 Samarium | Европий Eu 4f ⁷ 151,965 Europium | Гадолиний Gd 4f ⁷ 5d ¹ 157,25 Gadolinium | Тербий Tb 4f ⁹ 158,92534 Terbium | Диспрозий Dy 4f ¹⁰ 162,50 Dysprosium | Гольмий Ho 4f ¹¹ 164,93032 Holmium | Эрбий Er 4f ¹² 167,26 Erbium | Тулий Tm 4f ¹³ 168,93421 Thulium | Иттербий Yb 4f ¹⁴ 173,04 Ytterbium | Лютеций Lu 4f ¹⁴ 5d ¹ 174,967 Lutetium |
|---|--|--|--|--|---|--|---|---|---|---|---|---|--|

Актиноиды Actinides

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|
| Торий Th 7s ² 6d ² 232,0381 Thorium | Протактиний Pa 5f ² 6d ¹ 231,03588 Protactinium | Уран U 5f ³ 6d ¹ 238,0289 Uranium | Нептуний Np 5f ⁴ 6d ¹ [237] Neptunium | Плутоний Pu 5f ⁶ [244] Plutonium | Америций Am 5f ⁷ [243] Americium | Кюрий Cm 5f ⁷ 6d ¹ [247] Curium | Берклий Bk 5f ⁹ [247] Berkelium | Калифорний Cf 5f ¹⁰ [251] Californium | Эйнштейний Es 5f ¹¹ [252] Einsteinium | Фермий Fm 5f ¹² [257] Fermium | Менделевий Md 5f ¹³ [258] Mendelevium | Нобелий No 5f ¹⁴ [259] Nobelium | Лоуренсий Lr 5f ¹⁴ 6d ¹ [262] Lawrencium |
|---|---|---|---|---|---|---|--|--|--|--|--|--|--|

113
Discovered
at JINR in 2003

114
Discovered
at JINR in 1999

115
Discovered
at JINR in 2003

116
Discovered
at JINR in 2000

118
Discovered
at JINR in 2001

Физический смысл порядкового номера Z элемента периодической системы Менделеева был выяснен в ядерной модели атома Резерфорда.

Порядковый номер совпадает с числом протонов – положительных элементарных зарядов в ядре.

Химические свойства элементов, их оптические и многие другие физические свойства объясняются поведением внешних электронов, называемых **валентными или оптическими электронами.**

Теория периодической системы основывается на следующих положениях:

- **общее число** электронов в атоме данного химического элемента равно **порядковому номеру Z** элемента;
- **состояние** электрона в атоме определяется набором его **четырёх квантовых чисел**: n, l, m, m_s ;
- распределение электронов в атоме по энергетическим состояниям удовлетворяет **принципу минимума** потенциальной энергии: с возрастанием числа электронов каждый следующий электрон должен занять возможные энергетические состояния с **наименьшей** энергией;
- **заполнение** электронами энергетических уровней в атоме должно проходить в соответствии с **принципом Паули**.

Система электронов, построенная на таких основах, должна иметь структуру и число элементов в одном периоде (длину периода), соответствующие таблице:

| n | Электронный слой (оболочка) | количество электронов в состоянии | | | | | Максимальное число электронов |
|-----|-----------------------------|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------------------------|
| | | $s(l=0)$ | $p(l=1)$ | $d(l=2)$ | $f(l=3)$ | $g(l=4)$ | |
| 1 | K | 2 | — | — | — | — | 2 |
| 2 | L | 2 | 6 | — | — | — | 8 |
| 3 | M | 2 | 6 | 10 | — | — | 18 |
| 4 | N | 2 | 6 | 10 | 14 | — | 32 |
| 5 | O | 2 | 6 | 10 | 14 | 18 | 50 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|----------|-----------|--------------------|---|---|---|---|----|---|---|--|--|
| III | 11 | НАТРИЙ | <i>Na</i> | 2 | 2 | 6 | 1 | | | | | | |
| | 12 | МАГНИЙ | <i>Mg</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | | | | | | |
| | 13 | АЛЮМИНИЙ | <i>Al</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 1 | | | | | |
| | 14 | КРЕМНИЙ | <i>Si</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | | | |
| | 15 | ФОСФОР | <i>P</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 3 | | | | | |
| | 16 | СЕРА | <i>S</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 4 | | | | | |
| | 17 | ХЛОР | <i>Cl</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 5 | | | | | |
| | 18 | АРГОН | <i>Ar</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | | | | |
| | | | | КОНФИГУРАЦИЯ НЕОНА | | | | | | | | | |
| | 19 | КАЛИЙ | <i>K</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 1 | | | |
| | 20 | КАЛЬЦИЙ | <i>Ca</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | | 2 | | | |
| | 21 | СКАНДИЙ | <i>Sc</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 1 | 2 | | | |
| | 22 | ТИТАН | <i>Ti</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 2 | 2 | | | |
| | 23 | ВАНАДИЙ | <i>V</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 3 | 2 | | | |
| IV | 24 | ХРОМ | <i>Cr</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 1 | | | |
| | 25 | МАРГАНЕЦ | <i>Mn</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 5 | 2 | | | |
| | 26 | ЖЕЛЕЗО | <i>Fe</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 6 | 2 | | | |
| | 27 | КОБАЛЬТ | <i>Co</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 7 | 2 | | | |
| | 28 | НИКЕЛЬ | <i>Ni</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | 2 | | | |
| | 29 | МЕДЬ | <i>Cu</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 1 | | | |
| | 30 | ЦИНК | <i>Zn</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | | | |
| | 31 | ГАЛЛИЙ | <i>Ga</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 1 | | |
| | 32 | ГЕРМАНИЙ | <i>Ge</i> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | | |

Z = 1 (водород, H).

Единственный электрон атома водорода находится в состоянии **1s**, характеризуемом квантовыми числами $n = 1$, $l = 0$, $m_s = \pm 1/2$, $m = 0$ (ориентация его спина произвольна).

Z = 2 (гелий, He).

Оба электрона атома гелия находятся в состоянии **1s**, для атома He записывается **1s²** (для 1s – электрона). На атоме гелия заканчивается заполнение К-оболочки, что соответствует завершению I периода.

Z = 3 (литий, Li).

Третий электрон атома лития, согласно принципу Паули, уже не может разместиться в целиком заполненной К-оболочке и занимает наименьшее энергетическое состояние с $n = 2$ (L-оболочка), т.е. $2s$ -остояние. Электронная конфигурация для атома лития: $1s^2 2s^1$. Атом лития начинает II период периодической системы элементов.

Z = 4 (бериллий, Be).

Четвертым электроном бериллия заканчивается заполнение подоболочки $2s^2$. У следующих шести элементов от $Z = 5$ (бор, B) до $Z = 10$ (неон, Ne) идет заполнение подоболочки $2p$. II период периодической системы заканчивается неоном – инертным газом, для которого подоболочка $2p$ целиком заполнена.

Z = 11 (натрий, Na).

Одиннадцатый элемент натрий размещается в М оболочке ($n = 3$), занимая состояние $3s$. Электронная конфигурация имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. $3s$ электрон (как и $2s$ электрон лития) является валентным электроном, поэтому оптические свойства подобны свойствам лития.

С Z = 12 (магний, Mg)

начинается последовательное заполнение М-оболочек. $Z = 18$ (аргон, Ar) является химически инертным и завершает III период периодической системы.

$Z = 19$ (калий, К).

Калий должен был бы занять $3d$ -состояние в M -оболочке. Однако и в оптическом, и в химическом отношении атом калия схож с атомами лития и натрия, которые имеют $3s$ валентный электрон в s -состоянии. Поэтому единственный валентный электрон калия должен также находиться в s -состоянии, но это может быть только s -состояние новой оболочки (N -оболочки), т.е. заполнение N -оболочки для калия начинается при незаполненной M -оболочке.

Это означает, что в результате взаимодействия электронов состояния $n = 4, l = 0$ имеет меньшую энергию, чем состояние $n = 3, l = 2$. Спектроскопические и химические свойства $Z = 20$ (кальция, Ca) показывают, что его двадцатый электрон также находится в 4s-состоянии N-оболочки.

В последующих элементах происходит заполнение M-оболочки (от Sc ($Z = 21$) до Zn ($Z = 30$)).

Далее N-оболочка заполняется до Kr ($Z = 36$), у которого опять-таки, как и в случае с Ne и Ar, s- и p-состояния наружной оболочки заполнены полностью. Криптоном заканчивается N-период.

Каждую из двух групп элементов – лантаноиды ($Z = 57$ (лантан, La) до $Z = 71$ (лютеций, Lu) и актиноиды (от $Z = 89$ (актиния, Ac) до $Z = 103$ (лоуренсия, Lr)) – приходится поместить в одну клетку таблицы, т.к. химические свойства элементов в пределах этих групп очень близки.

Это объясняется тем, что для лантаноидов заполнение подоболочки $4f$, которая может содержать 14 электронов, начинается лишь после того, как целиком заполнятся подоболочки $5s, 5p$ и $6s$. Поэтому для этих элементов внешняя p -оболочка ($6s^2$) оказывается одинаковой.

Аналогично, одинаковой для актиноидов является Q -оболочка ($7s^2$).

Таким образом, открытая Менделеевым периодичность в химических свойствах элементов объясняется повторяемостью в структуре внешних оболочек у атомов родственных элементов.

Так, инертные газы имеют одинаковые внешние оболочки из восьми элементов (заключенные в s- и p-состояниях); во внешних оболочках щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) имеется лишь один s-электрон; во внешней оболочке щелочно-земельных металлов (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) имеется 2s-электрона; галоиды (F, Cl, Br, I, At) имеют внешние оболочки, в которых недостает одного электрона до оболочки инертного газа и т.д

В настоящее время открыт 118 элемент – Uuo.