МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Строение атомов

Атом водорода прост, поскольку он включает лишь один электрон: его потенциальная энергия обусловлена только электростатическим притяжением.

Уже при переходе к следующему элементу, **атому гелия**, эта простота исчезает. Атом гелия имеет два электрона, поэтому **его потенциальная энергия состоит из трех слагаемых**: каждый электрон притягивается к ядру и; оба электрона отталкиваются друг от друга. Математические трудности мгновенно возра стают до такой степени, что становится необходимым использовать трудоемкие приближенные методы. Положение еще больше усложняется для других элементов периодической системы. Стоит подумать хотя бы об атоме кислорода, который имеет восемь электронов и соответственно восемь членов, отвечающих притяжению электронов к ядру, и двадцать восемь членов, соответствующих отталкиванию между электронами. Неудивительно, что справиться с такими вычислениями может только самый мощный современный компьютер.

Как ни странно, уровни энергии многоэлектронных атомов оказываются непосредственно связанными с уровнями*атома водорода. Эта связь настолько сильна, что обозначения, принятые для квантовых чисел атома водорода, химики переносят и на многоэлектронные атомы.
Схема уровней энергии атома водорода нам уже известна, по этому можно понять и отклонения, обусловленные межэлектронным отталкиванием.

2.1. УРОВНИ ЭНЕРГИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

В электрическом разряде атомы испускают свет, и цвет, который мы видим при этом, позволяет определить схему уровней энергии атома. Многоэлектронные атомы, как и атом водорода, испускают *линейчатый спектр* — можно наблюдать только определенные энергии. Таким образом, для объяснения необходима *квантовомеханическая модель*.

Однако расстояния между уровнями энергии у многоэлектронных атомов не связаны такой простой зависимостью, как уровни атома водорода. Тем не менее такие довольно сложные спектры можно понять с помощью квантовых чисел атома водорода, если учесть *межэлектронное отталкивание*. Как это делается, можно понять с помощью схем энергетических уровней следующих двух элементов, **гелия** и **лития**.

а) Атом гелия

В качестве простейшего подхода к двухэлектронному атому гелия можно предположить, что каким-то образом нам удалось исключить взаимное отталкивание электронов. Тогда каждый электрон двигался бы вокруг ядра и не замечал бы присутствия другого электрона. Каждый электрон находился бы на 1s-орбитали иона He^+ — на самом низком уровне энергий иона He^+.

В таком случае энергия связи каждого электрона в атоме составляла бы 1254 ккал, как у единственного электрона в He^+. Каждый электрон находился бы на орбитали со средним радиусом 0,39 Å.

Теперь попробуем учесть межэлектронное отталкивание. Как при этом изменится движение электронов и их уровни энергии?

Во-первых, в результате отталкивания электроны будут «стремиться» держаться подальше друг от друга. *Если* один электрон находится к северу от ядра, то второй постарается оказаться на южной стороне. *В их движении появится корреляция.*

Во-вторых, изменятся энергетические уровни, поскольку электроны отталкиваются друг от друга. Как велико будет это изменение? Мы можем сделать очень приближенный, но зато очень простой расчет. Предположим, что каждый из двух электронов находится на 1s-орбитали (средний радиус 0,39 Å) и что с обоюдного согласия они располагаются по разные стороны от ядра.

Тогда расстояние между ними вдвое превышало бы радиус орбитали (0,39 А). Энергия отталкивания двух электронов, отстоящих на 0,78 А друг от друга, равна 420 ккал. Как видно из такой грубой оценки, если бы два электрона находились на 1s-орбитали атома Не, то вследствие межэлектронного отталкивания удалить один из них было бы легче. Насколько легче? Приблизительно на 420 ккал. Энергия ионизации в этом случае составляла бы приблизительно 800 ккал.

В действительности энергия отрыва электрона (***потенциал ионизации***) нейтрального атома гелия составляет не 1254 ккал (как это было бы в отсутствие межэлектронного отталкивания), а всего лишь **567 ккал**. Как и предсказывал наш простенький расчет, энергии межэлектронного отталкивания весьма значительны — мы даже недооценили этот эффект на 40%.

На рис. 2.1 (ниже) приведена часть найденной экспериментально схемы энергетических уровней Не.

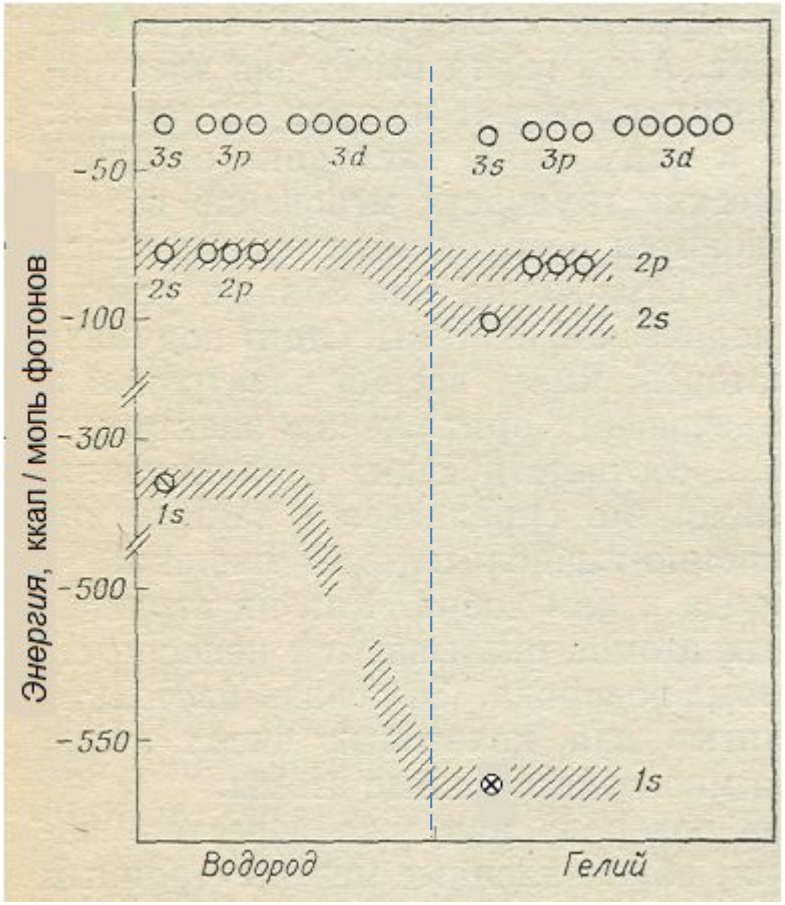

Рис. 2.1. *Схема уровней энергии атомов водорода и гелия. (Следует обратить внимание на разрывы в вертикальной шкале энергии.)*

Рассмотрим 2*s*- и 2*p*-уровни. Эти ячейки расположены при значениях энергии, соответствующих таким состояниям, когда один из электронов был удален с 1*s*-орбитали и помещен на 2*s*- или 2*p*-орбиталь. Сразу же бросается в глаза, что энергии 2*s*- и 2*p*-орбиталей очень близки к энергиям 2*s*- и 2*p*-орбиталей простого атома водорода. В таких возбужденных состояниях эффект межэлектронного отталкивания сводится к тому, что 2*s*- или 2*p*-электрон наивно воображает, будто он находится в атоме водорода! Вместо энергии ионизации, которая должна была бы быть у электрона, движущегося вокруг ядра гелия с зарядом +2, 2*s*-или 2*p*-электрон ощущает поле заряда, составленного из заряда ядра +2, окруженного прочно связанным с ядром отрицательным 1*s*-электроном. При этом 2*s*-электрон считает (не вдаваясь в детали), что заряд ядра составляет +2–1 ≅ +1.

***Внутренний 1s-электрон эффективно заслоняет (экранирует) половину заряда ядра*.**

Необходимо отметить и вторую особенность 2*s*- и 2*p* – орбиталей атома гелия. Энергии 2*s*- и 2*p*-орбиталей теперь неодинаковы: 2*s*-орбиталь расположена на 20 ккал глубже, чем 2*p* -уровень.

Таким образом, 2*s*- и 2*p*-орбитали по-прежнему *близки* по энергиям, *но равенство их энергий исчезает*. Такое расщепление энергетических уровней с одинаковым главным квантовым числом в многоэлектронных атомах имеется всегда не только между *s*- и *p*- орбиталями, но и между *p*- и *d*-орбиталями. Это последнее расщепление имеет огромное значение, так как оно определяет последовательность элементов в периодической системе.

б) Атом лития

Возвращаясь к нашей простой модели с «выключенным» оттал киванием электронов, можно было бы попробовать разместить все три электрона на 1*s*-орбитали лития. Каждому электрону соответствовала бы энергия 2822 ккал (см. рис.1.17) и средний радиус 0,26 Å. Разумеется, если три электрона окажутся близко друг к другу, энергия межэлектронного отталкивания достигнет очень большой величины. Однако нам не придется рассматривать такую ситуацию, ибо имеющийся экспериментальный материал свидетельствует о том, что *на одной орбитали никогда не может находиться больше двух электронов*. Такой эмпирический результат обусловлен отнюдь "не электростатическим межэлектронным отталкиванием.

Этот вывод называется *принципом Паули* и представляет собой ключ к периодической системе. Мы сразу увидим его следствия, применив это правило к нейтральному атому лития.

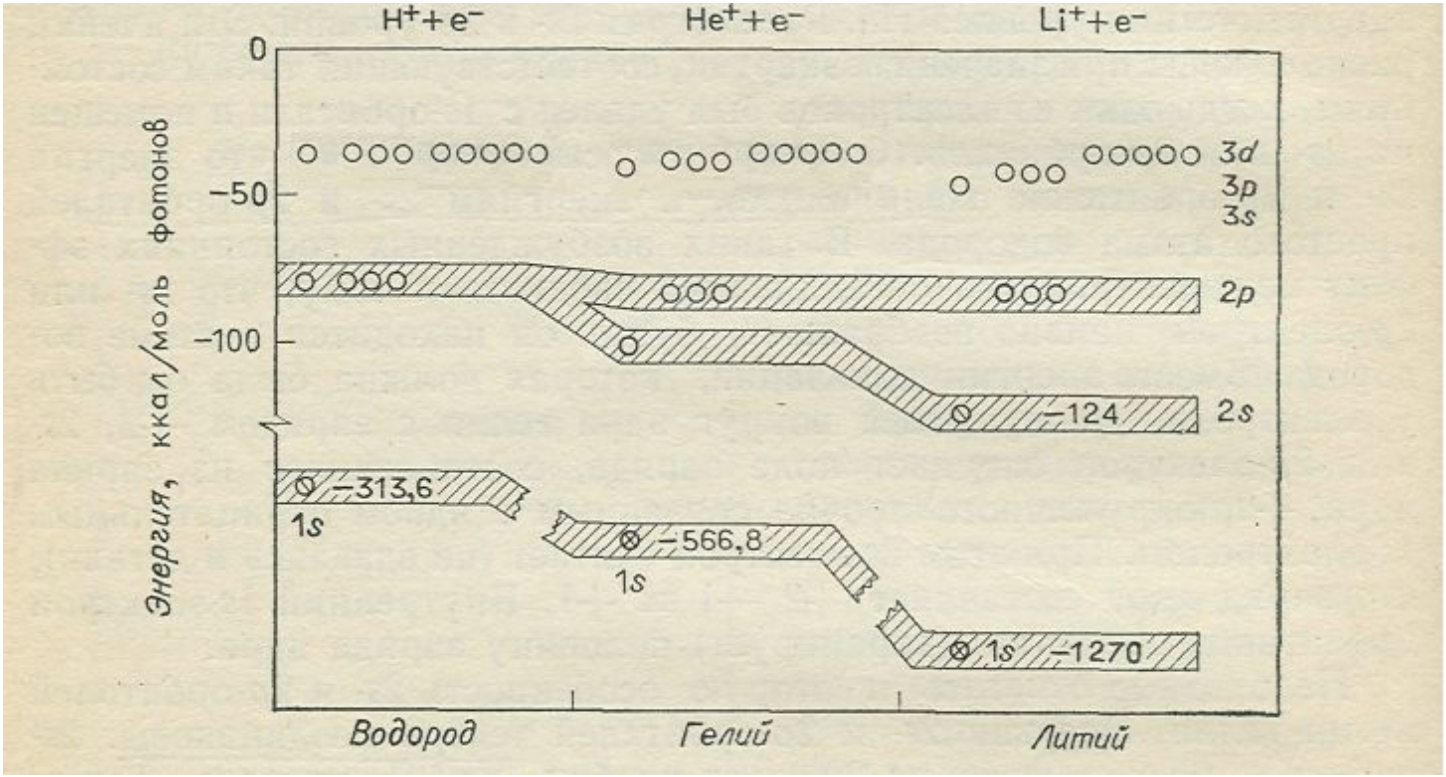

Рис. 2.2. Схема энергетических уровней атомов водорода, гелия и лития. (Читателю следует обратить внимание на разрывы в вертикальной шкале энергии.)

Согласно принципу Паули, если два электрона уже заняли одну 1*s*-орбиталь, третий электрон не сможет находиться там и должен будет расположиться на какой-либо более высоко лежащей орбитали. Из доступных ему состояний ниже всех лежит 2*s*-орбиталь. Обозначим это состояние, перечислив заселенности орбиталей электронами: Li ($1s^2 2s$). Обозначение показывает, что на 1*s*-орбитали находятся два электрона ($1s^2$), а на 2*s*-орбитали — один электрон ($1s^2 2s$). Какова будет в данном случае прочность связи третьего электрона? Из рис. 2.2 видно, что энергия ионизации для состояния ($1s^2 2s$) равна 124 ккал/моль.

$$Li\,(1s^2 2s) \rightarrow Li^+\,(1s^2) + e^-,\ E_{ион} = 124\ ккал. \qquad (2\text{-}1)$$

Но уже следующее по энергии состояние нейтрального атома лития ($1s^2 2p$) обладает энергией ионизации всего 81 ккал/моль.

$$Li(1s^2 2p) \rightarrow Li^+\,(1s^2) + e^-,\ E_{ион} = 81\ ккал/моль. \qquad (2\text{-}2)$$

Так же как у атома гелия, 2*s*- и 2p-состояния не идентичны по энергии. ***Межэлектронное отталкивание расщепляет уровни энергии с одинаковым главным квантовым числом.***

Было бы полезно исследовать, хотя бы приближенно, какой смысл имеют эти энергии ионизации. Предположим, что мы хотим построить одноэлектронный атом с энергией ионизации 2*s*-электрона, равной 124 ккал/моль. Из уравнения (*1-11*) можно узнать, какой заряд ядра Z* требуется для этого:

$$E = -313.6\frac{Z^{*2}}{n^2}, \qquad (2\text{-}3)$$

так что

$$E = -124 \text{ ккал} \qquad -313.6\frac{Z^{*2}}{2^2} \qquad Z^* = 2.6$$

Зная величину эффективного заряда ядра, с помощью уравнения (*1-12*) можно найти средний радиус орбитали

$$r = 0.529\frac{n^2}{Z^*}\left\{\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2}\right\}, \qquad (2\text{ - }4)$$

$$r = 0.529\frac{2^2}{1.26}\left(\frac{3}{2} - 0\right) = 2.52\ \text{Å}.$$

Мы обнаруживаем здесь тот же эффект, с которым мы столкнулись в *возбужденном состоянии* атома гелия He (1*s*2*s*). Внешний электрон ведет себя так, как будто заряд ядра намного меньше своей действительной величины.

В атоме лития 2s-электрон «ощущает» заряд ядра +3 через «экран», созданный двумя прочно связанными 1s-электронами. 2s-Электрон ведет себя так, как если бы заряд ядра составлял только 1,26.

Для лития в состоянии Li ($1s^2 2p$) можно провести совершенно аналогичное рассуждение. $2p$ -Электрон удаляется легче — его энергия ионизации составляет всего 81 ккал. Вычисляя эффективный заряд ядра для этого случая, найдем $Z^* = 1{,}02$. Средний радиус орбитали для такого электрона можно рассчитать следующим образом:

$$r = 0.529 \frac{2^2}{1.02} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{1 \cdot (2)}{2 \cdot 2^2} \right\}, \qquad r = 2.59 \text{ Å}.$$

Эффективный заряд ядра для $2p$-электрона меньше, чем для $2s$-электрона, хотя средние радиусы близки друг к другу. Причина такого отличия становится понятной, если взглянуть на рис. 1.13.

$2s$ – Орбиталь «проникает» непосредственно к самому ядру, тогда как $2p$ – орбиталь имеет вблизи ядра узловую плоскость. Поэтому $2s$-электрон может проникнуть сквозь созданный двумя $1s$ – электронами «экран» в атоме лития.

Ясно, что для 2*p* – электрона это гораздо сложнее. Вследствие узловых свойств 2*p* – электрона вероятность его пребывания вблизи ядра равна нулю, поэтому 2*p* – электрон с трудом проникает сквозь экран из 1*s* – электронов. Реально он ощущает только разность между зарядом на ядре +3 и зарядом двух 1*s* – электронов, – 2.

Эффект проникновения и объясняет расщепление между 2s- и 2*p* – уровнями, которое мы наблюдали на энергетических уровнях и гелия, и лития. Как уже было отмечено, этот эффект расщепления сохраняется и даже возрастает при переходе к боле высоким состояниям, таким, как 3*s*, 3*p* и 3*d*. Действительно, как будет видно в дальнейшем, именно комбинация принципа Паули (не больше двух электронов на одной орбитали) и расщепление орбиталей *s*, *p* и *d* позволяет понять закономерности периодической системы Менделеева.

в) Вперед к неону

Теперь, зная общие принципы, можно попытаться проследить за тенденциями вдоль всего периода периодической системы от лития до неона. На рис. 2.3 приведены наиболее важные орбитали (2*s* и 2*p*) для этих восьми атомов. Для каждого атома 1*s*-орбиталь считается полностью заполненной (только два электрона, согласно принципу Паули). Не показаны более высоко лежащие орбитали 3*s*, 3*p*, *3d*, 4*s*, ...; они остаются свободными и нас пока не интересуют.

Приведенных на рисунке орбиталей достаточно для размещения всех электронов, за исключением двух прочно связанных электронов на 1*s*-орбитали. Коль скоро нам известен принцип Паули, мы легко сможем понять и последовательность заполнения орбиталей вдоль периодов периодической системы. При переходе от лития к бериллию 2*p*-орбиталь нам не понадобится, так как второй электрон может поместиться на 2*s*-орбитали. Энергия ионизации у бериллия будет, конечно, выше, чем у лития, из-за большего заряда ядра бериллия.

Однако, когда мы переходим к бору, пятый электрон разместить ни на 1s-, ни на 2s-орбитали нельзя. Следовательно, самым низким энергетическим состоянием для *бора* будет B($1s^2 2s^2 2p$), в котором один электрон переходит на обладающую большей энергией 2*p*-орбиталь. Поэтому, несмотря на больший заряд ядра бора, его энергия ионизации ниже, чем у бериллия. Причину этого можно понять из рис. 2.3 — влияние заряда ядра более чем компенсируется тем, что электрон, который легче всего удалить, находится на *2p-,* а не на 2s-орбитали.

Следующий элемент — *углерод*. Шесть электронов атома углерода размещаются следующим образом: два электрона занимают 1s-орбиталь, еще два — 2s-орбиталь, а оставшиеся два электрона располагаются на имеющихся трех 2*p*-орбиталях. Два из них *могли бы* занять $2p_x$ – орбиталь, не вступая в противоречие с принципом Паули. Однако они оказались бы в одной и той же области пространства, сконцентрированной вдоль оси *x*, а это приводит к сильному меж электронному отталкиванию.

Положение становится более благоприятным, когда один электрон располагается на $2p_x$ – орбитали, а второй уходит либо на $2p_y$-, либо на $2p_z$-орбиталь. При этом два электрона окажутся в различных областях и межэлектронное отталкивание уменьшится. Таким образом, для атома углерода самым, низким энергетическим состоянием является $C(1s^2 2s^2 2p_x 2p_y)$. Энергия ионизации у него выше, чем у бора, поскольку заряд ядра у угле рода выше, чем у бора, и у обоих атомов ионизация происходит с удалением 2*p*-электрона.

Аналогичные рассуждения справедливы и в случае азота. В со ответствии с принципом Паули на 2*p*-орбиталях остаются три электрона, и, чтобы расстояние между ними было максимальным, эти три электрона занимают все три 2*p*-орбитали; по одному электрону на орбиталях $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Энергия ионизации возрастает по сравнению с углеродом вследствие увеличения заряда ядра.

У кислорода, однако, последний электрон уже не может найти себе свободной 2*p*-орбитали. Ему приходится расположиться на 2*p*-орбитали, которая уже содержит один электрон. Межэлектронное отталкивание при этом, разумеется, резко возрастает и даже перекрывает эффект увеличения заряда ядра. Энергия отрыва электрона от кислорода *меньше*, чем у азота

Для рассмотрения фтора и неона не требуется вводить никаких, новых представлений. Их дополнительные электроны приходят на уже наполовину заполненные орбитали, но из-за увеличения заряда ядра энергия ионизации возрастает.

На рис. 2.4 можно проследить за изменением энергий ионизации вдоль второго и третьего периодов периодической таблицы. При переходе от Н К Не энергия ионизации резко увеличивается, поскольку заряд ядра удваивается. Затем у лития она еще более резко уменьшается, так как принцип Паули вынуждает третий электрон перейти на орбиталь с более высокой энергией, 25-орбиталь. Далее, вдоль второго периода все семь электронов размещаются на 25- и 2p-орбиталях.

Здесь **наблюдается общее повышение энергии ионизации, которое обусловлено увеличением заряда ядра; правда, имеются еще два небольших скачка, возникающих, во-первых, благодаря разности энергий 2*s*- и 2*p* – уровней и, во-вторых, в том случае, когда 2*p*-орбитали впервые заселяются двумя электронами, в результате усиления межэлектронного отталкивания.**

Как показано на рис. 2.4, переход от неона к натрию сопровождается таким же резким уменьшением энергии ионизации, как переход от гелия к литию. Причина этого очевидна. И в этом случае после заполнения 2*s*- и 2*p*-орбиталей следующий электрон вынужден перейти на более высоко лежащую орбиталь, на этот раз 3*s*- орбиталь

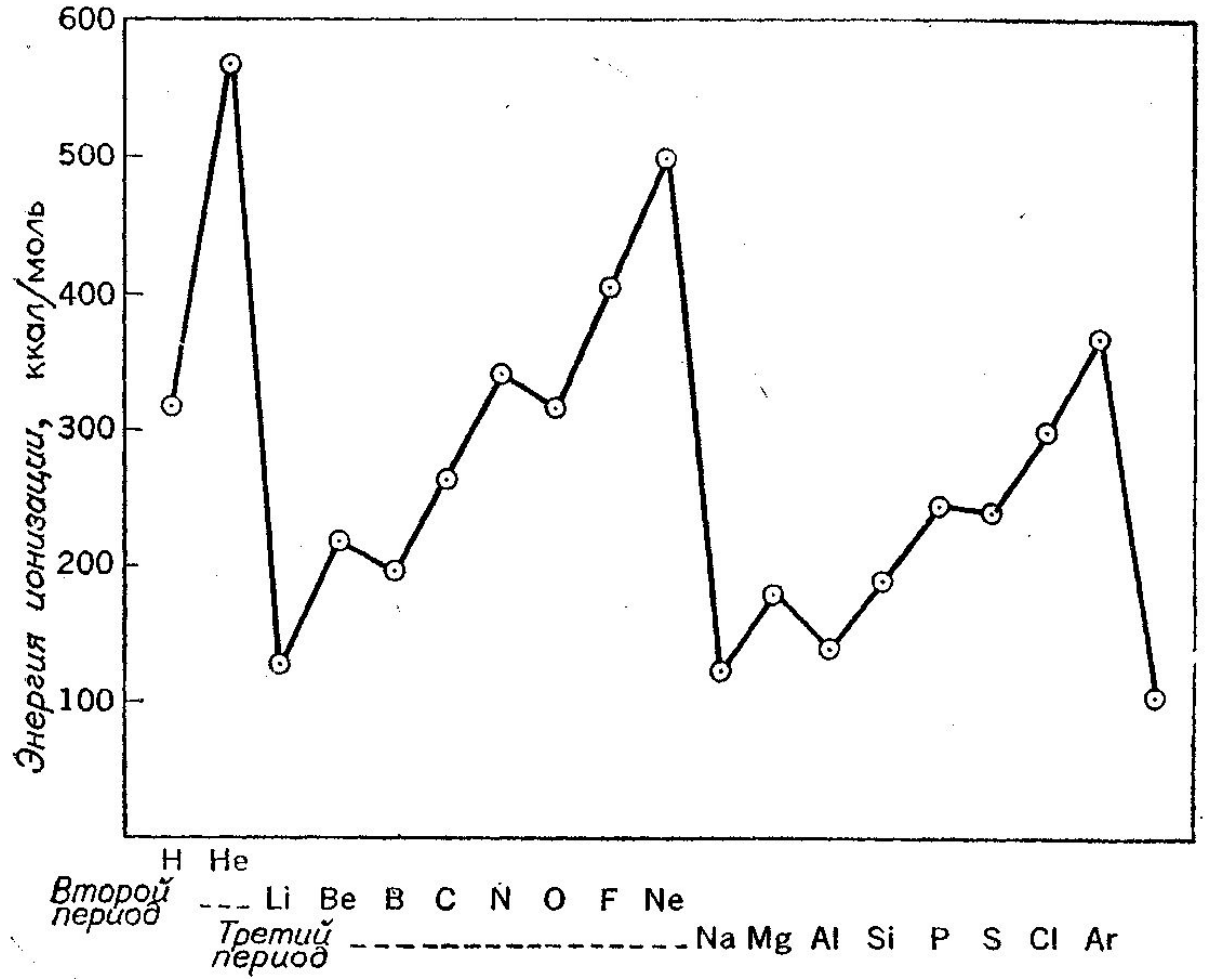

Рис. 2.4. Изменение энергии ионизации в первом, втором и третьем периодах таблицы Менделеева.

г) Эффективный заряд ядра во втором периоде

С помощью нашего одноэлектронного приближения*) можно теперь исследовать эффективный заряд ядра — его ощущает электрон, который легче всего удалить, — и эффективный радиус орбитали электрона. Для каждого элемента можно вычислить заряд ядра Z^*, определяющий наблюдаемую энергию ионизации 2*s*- или 2*p*-электрона ($n = 2$), воспользовавшись модифицированным уравнением (*1-11*):

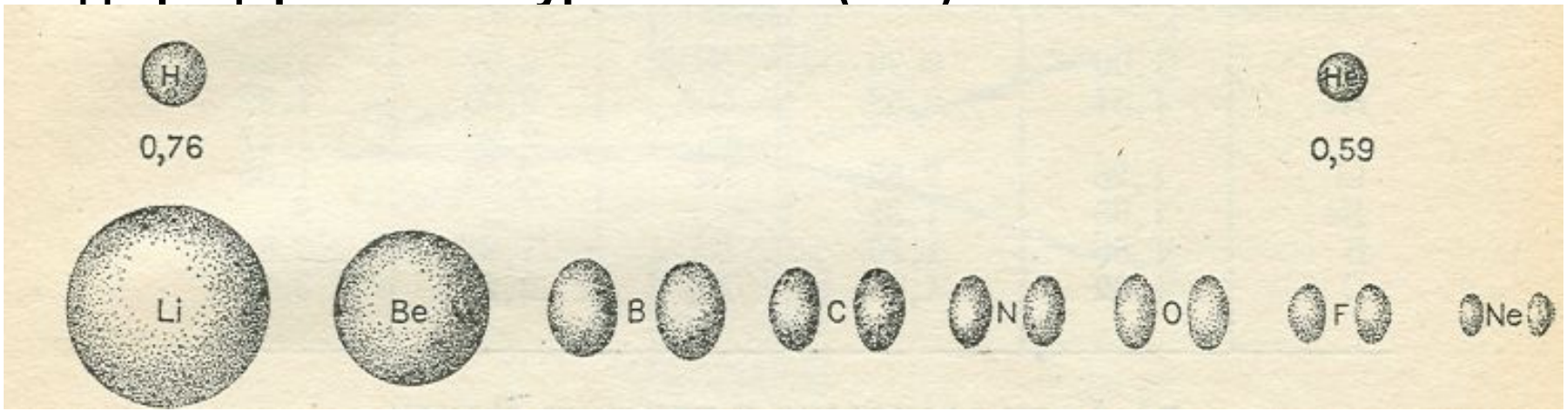

Рис. 2.5. Средние значения радиусов атомов (А) в одноэлектронной модели с эффективными зарядами.

$$E = -E_{\text{ион}} = -313.6\frac{Z^{*2}}{n^2} \qquad (2-5)$$

Определив значение *Z, можно вычислить средний радиус одноэлектронных орбиталей с помощью модифицированного уравнения (*1-12*), приняв для 2*s*-орбитали *l* = 0 и для 2*p*-орбитали *l* = 1.**

$$r = \frac{0.529 \cdot n^2}{Z^*}\left\{\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2}\right\}. \qquad (2-6)$$

Полученные таким путем результаты приведены в табл. 2.1. Как можно видеть, «чувствительность» самого слабосвязанного электрона к изменению заряда ядра возрастает вдоль периода периодической системы. Это возрастающее притяжение приводит к сжатию орбитали — средний радиус орбитали уменьшается (рис. 2.5). Значительную часть химических свойств можно объяснить двумя тенденциями, которые отражены в табл. 2.1 увеличением энергии ионизации и уменьшением размера орбиталей при переходе слева направо по периоду.

Таблица 2.1

Эффективный заряд ядра и радиус орбитали в одноэлектронном приближении

Атом	Z*	*r*, Å	Атом	Z*	*r*, Å
H	1.00	0.76	**N**	2.07	1.28
He	1.34	0.59	**O**	2.00	1.32
			F	2.26	1.17
Li	1.26	2.52	**Ne**	2.32	1.05
Be	1.66	1.92			
B	1.56	1.70	**Na**	1.84	3.88
C	1.82	1.45	**Mg**	2.25	3.18

д) Спин электрона и принцип Паули

Тщательные измерения показывают, что электрон обладает не только электростатическими, но и магнитными свойствами! Если пропустить поток электронов через сильно изменяющееся магнитное поле, исходный поток распадается на два пучка. Степень отклонения свидетельствует о том, что каждый электрон ведет себя как маленький магнитик. Один пучок электронов отклоняется так, словно накладываемое поле притягивает его, а другой соответственно так, словно внешнее поле отталкивает его с той же силой. Создается впечатление, что каждый из этих крошечных магнитиков вынужден (по своей природе) сделать однозначный выбор — должен быть ориентирован либо строго параллельно накладываемому полю, либо в строго противоположном направлении (антипараллельно полю). ***Магнитное взаимодействие квантуется и существуют только два возможных состояния.***

Как возникает магнитное поле электрона? В макромире магнитное поле возникает при движении электрического заряда по круговой траектории. В таком случае напрашивается предположение, что и в электроне заряд каким-то образом должен двигаться по кругу. Возможно, сам электрон «вращается» вокруг своей оси! Как говорят, *электрон имеет спин*.

Такое объяснение в настоящее время общепринято. Эта простая . модель позволяет найти магнитное поле, обусловленное угловым моментом спина. Однако полученный результат оказывается вдвое больше экспериментально наблюдаемой величины. Для того чтобы понять это, вспомним, что при вращении электрона угловой момент определяется распределением массы, а магнитное поле — распределением заряда. Теперь мы сможем, хотя бы интуитивно, объяснить упомянутое выше расхождение. Если распределения массы и заряда не идентичны друг другу, классические вычисления дадут неверное соотношение между угловым моментом и магнитным полем, что и происходит в действительности.

Подробно рассматривать эту проблему нам не обязательно. Достаточно сказать, что спин электрона (или магнитное поле) может принимать только два значения: + ½ и – ½ . Знаки «+» и « – » соответствуют эмпирическому наблюдению, иллюстрацией к которому служит рис. 2.6. ***Спин электрона может быть направлен либо по полю, либо против него***

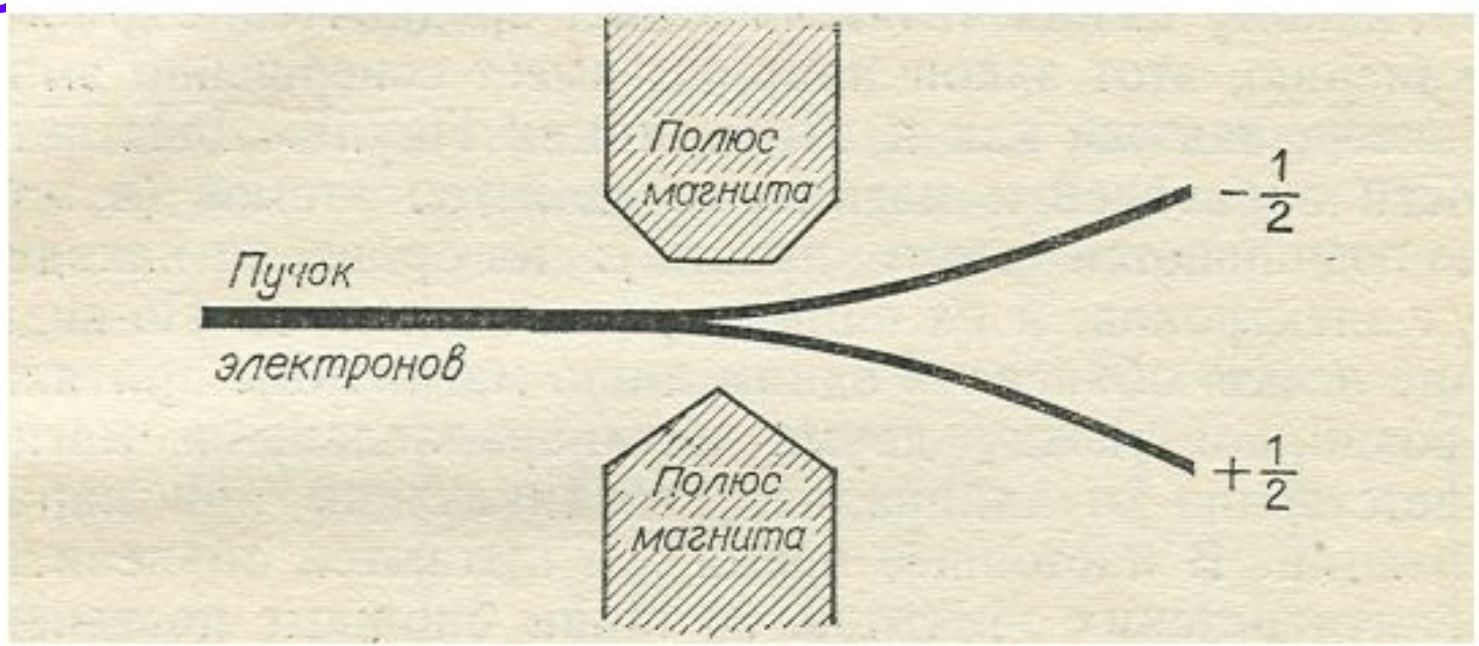

Рис. 2.6. Наличие электронного спина можно обнаружить в неравномерном магнитном поле, образованном полюсами магнита различной формы.

Величина ½ представляет собой коэффициент расхождения между экспериментом и простым расчетом для отношения момента к полю. Для химии здесь важнее всего то, что магнитные измерения позволяют найти зависимость между спинами и принципом Паули.

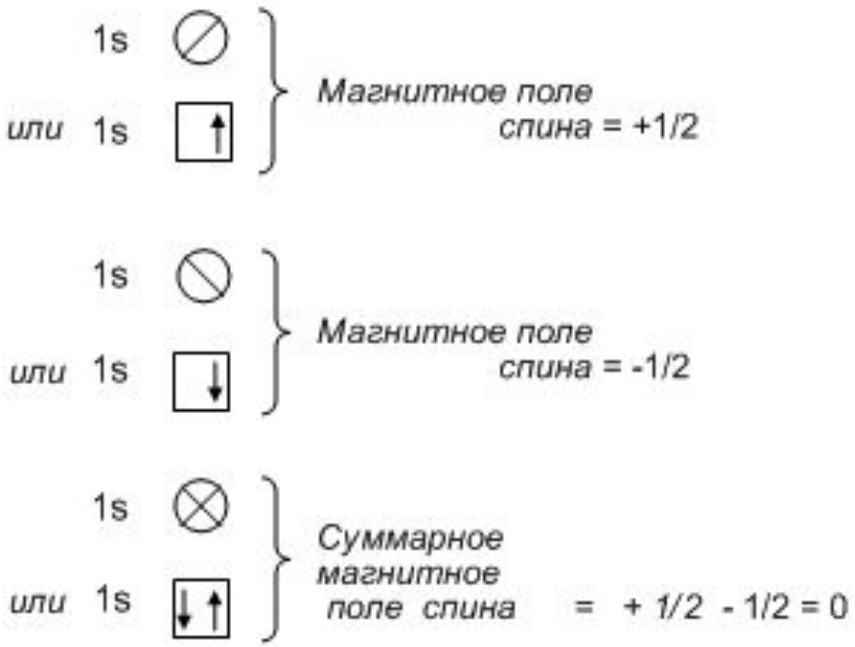

Рис. 2.7. Возможные спины электронов в полностью заполненных и наполовину заполненных орбиталях

Исследования спектров атомов, помещенных в магнитное поле, показывают, что принцип Паули можно сформулировать более корректно: на одной орбитали могут одновременно находиться только два электрона, причем *их спины должны быть противоположными.*

При изображении орбитали в виде ячейки этому соответствует различный наклон черточки в кружке. Если на орбитали находится только один электрон —черточка

то сюда же может прийти и второй — тогда мы проведем черточку справа налево; получившийся при этом символ обозначает за полненную орбиталь. Иногда то же самое изображают стрелками, направленными вверх или вниз. Оба способа одинаково хороши, и неважно, какому из них читатель отдаст предпочтение (рис. 2.7).

К сожалению, этот закон природы имеет совершенно эмпириче ский характер, так же как и сам принцип Паули. Действительно, заселенности орбиталей и магнитные свойства атомов (и молекул) полностью подчиняются этому правилу: ***на орбитали находится не более двух электронов, и их спины противоположны***.

По-видимому, это явление ***нельзя*** объяснить одним лишь магнитным притяжением, которое возникает между двумя антипараллельными магнитами, или соответственно отталкиванием, возникавшим при параллельной ориентации. В настоящее время это пытаются объяснить с помощью релятивистских эффектов, но такие сложные построения не дают решительно ничего нового для химии по сравнению с принципом Паули.

2.2. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ И ВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

Существует явная зависимость между легкостью отрыва электрона от атома и химическим поведением данного элемента. Наиболее вероятно, что в образовании химической связи будут участвовать именно те электроны, которые легче всего удалить. Поэтому сейчас мы рассмотрим изменение энергии ионизации атомов от лития до неона – атомов второго периода таблицы Менделеева.

а) Литий и бериллий

Легко понять, что удалить из атома второй электрон труднее, чём первый. Первый электрон отрывается от нейтрального атома, тогда как второй (и все последующие) необходимо оторвать от положительно заряженного иона. Однако даже с учетом этого имеются существенные отличия между разными атомами. Сравним, например, энергию ионизации (ккал/моль) газообразных атомов лития и бериллия.

Li	$\longrightarrow$	$Li^+ + e^-$	$E_1 = 124$
Li^+	$\longrightarrow$	$Li^{2+} + e^-$	$E_2 = 1744$
Li^{2+}	$\longrightarrow$	$Li^{3+} + e^-$	$E_3 = 2824$
Be	$\longrightarrow$	$Be^+ + e^-$	$E_1 = 215$
Be^+	$\longrightarrow$	$Be^{2+} + e^-$	$E_2 = 420$
Be^{2+}	$\longrightarrow$	$Be^{3+} + e^-$	$E_3 = 3548$
Be^{3+}	$\longrightarrow$	$Be^{4+} + e^-$	$E_4 = 5020$