

Лекция 13. Квантовые системы из одинаковых частиц.

Принцип тождественности одинаковых микрочастиц. Симметричные и антисимметричные состояния (волновые функции) тождественных микрочастиц. Бозоны и фермионы. Принцип Паули. Периодическая система элементов.

По представлениям классической физики частицы можно различить либо сравнивая их свойства (масса, электрический заряд, спин) либо отслеживая траекторию каждой частицы. Это основано на том, что в классической механике в процессах взаимодействия частиц можно измерить положение каждой частицы с бесконечной точностью. Но этот подход противоречит принципам квантовой механики. Состояние частицы в квантовой механике описывается с помощью волновой функции, которая позволяет определить лишь вероятность нахождения частицы в данной точке пространства. В случае перекрытия в пространстве волновых функций двух (или более) частиц с одинаковыми свойствами происходит «перекрытие» областей обнаружения этих частиц. Тогда поведение системы в целом описывается одной волновой функцией, следовательно, в этом случае, нет смысла говорить о том, какая из частиц находится в данной точке области; имеет смысл говорить лишь о вероятности нахождения в окрестности этой точки одной из частиц. В квантовой механике одинаковые частицы, как говорят, являются «неразличимыми».

Тождественные (иначе неразличимые) частицы - это частицы, которые *принципиально* не могут быть распознаны и отличены одна от другой. К таким частицам относятся: элементарные частицы (электроны, нейтроны и т.д.), а также составные микрочастицы, такие как атомы и молекулы. Существует два больших класса тождественных частиц: *бозоны* и *фермионы*.

Частицы с целым спином относят к классу *бозонов*. Частицы с нецелым спином относят к классу *фермионов*.

Принцип тождественности одинаковых частиц гласит, что в замкнутой системе для одинаковых (то есть обладающих одинаковыми свойствами: массой, зарядом, спином и т.п.) частиц реализуются только такие квантовые состояния, которые не меняются при перестановке местами двух любых одинаковых частиц.

Принцип тождественности является одним из основных различий между классической и квантовой механикой. В классической механике можно проследить за движением отдельных частиц по траекториям и таким образом отличить их друг от друга. В квантовой механике тождественные частицы *полностью* лишены индивидуальности.

Замечание. Принцип тождественности в квантовой механике является существенно новым, то есть он логически не вытекает из остальных основных её положений, но он им не противоречит. Он подтверждается всей совокупностью опытных фактов.

Рассмотрим волновую функцию, описывающую систему тождественных частиц. Согласно принципу тождественности состояние системы не изменится, если переставить любые две частицы. Зависимость пси-функции от параметров переставляемых частиц условно обозначим цифрами 1 и 2. Тогда волновая функция до перестановки имеет вид $\Psi(1,2)$, а после перестановки $\Psi(2,1)$. Так состояние системы не меняется при перестановке, то функция плотности вероятности не должна измениться и в каждой точке области выполняется равенство

$$|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2.$$

Это выполняется в частности, если при перестановке пси-функция либо меняет знак $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$, либо не меняет знак $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$.

Говорят, что если при перестановке любых двух аргументов функция меняет знак, то она является *антисимметричной* (по аргументам), если нет – то *симметричной*.

Системы фермионов описываются антисимметричными функциями, а системы бозонов – симметричными.

Принцип Паули.

Прямым следствием принципа тождественности одинаковых частиц является принцип Паули.

Принцип Паули (принцип запрета) - один из фундаментальных принципов квантовой механики, согласно которому *два и более тождественных фермиона не могут одновременно находиться в одном квантовом состоянии.*

Принцип Паули можно сформулировать следующим образом: в пределах одной квантовой системы в данном квантовом состоянии может находиться только один фермион, состояние другого должно отличаться хотя бы одним квантовым числом.

Действительно, т.к. системы фермионов описываются антисимметричными функциями, то при перестановке двух тождественных фермионов выполняется равенство $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$. Но т.к. частицы являются *тождественными*, то их нельзя различить, следовательно, нельзя пронумеровать. В этом случае пси-функция не должна зависеть от номеров тождественных частиц, т.е. $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$. Получаем равенство $\Psi(1,2) = -\Psi(1,2)$, откуда следует $\Psi(1,2) = 0$, т.е. такое состояние является *нереализуемым*.

В системе, состоящей из тождественных бозонов нет ограничений на количество частиц, которые могут находиться в одном состоянии.

Отсюда следует, что статистические функции распределения частиц в системах, состоящих из тождественных бозонов и системах состоящих из тождественных фермионов должны быть различными. Поведение систем тождественных фермионов описывается статистикой Ферми – Дирака, а бозонов – Бозе-Эйнштейна.

Квантово-механическая модель атома

Современная модель атома является развитием планетарной модели. Согласно этой модели, ядро атома состоит из положительно заряженных протонов и не имеющих заряда нейтронов и окружено отрицательно заряженными электронами. Однако представления квантовой механики не позволяют считать, что электроны движутся вокруг ядра по сколько-нибудь определённым траекториям (неопределённость координаты электрона в атоме может быть сравнима с размерами самого атома). Говорят, что электроны образуют «электронное облако» вокруг ядра.

Электронное облако изолированного атома не изменяет своей формы с течением времени относительно ядра. Говорят, что электрон «движется» по *орбитали*. Существует дискретный набор таких *орбиталей*, и электроны могут находиться длительное время только в этих состояниях.

Замечание. Название «орбиталь» (а не орбита) отражает отличие от классического движения по траектории.

Орбиталь - одноэлектронная волновая функция в сферически симметричном электрическом поле атомного ядра, задающаяся главным n , орбитальным l и магнитным m квантовыми числами.

Метод самосогласованного поля

Атом, как составную систему, можно полностью описать только полной волновой функцией. Однако такое описание практически невозможно для атомов сложнее атома водорода - самого простого из всех атомов химических элементов. Удобно применять приближённое описание - *метод самосогласованного поля* (метод Хартри-Фока). В этом методе вводится понятие о волновой функции *каждого* электрона. Волновая функция всей системы (атома) записывается как надлежащим образом симметризованное произведение *одноэлектронных* волновых функций. При вычислении волновой функции каждого электрона поле всех остальных электронов учитывается как внешний потенциал, зависящий в свою очередь от волновых функций этих остальных электронов.

В результате применения метода самосогласованного поля получается сложная система нелинейных интегро-дифференциальных уравнений. Нахождение явного решения такой системы является весьма трудоёмкой задачей.

Однако уравнения самосогласованного поля имеют вращательную симметрию (то есть они сферически симметричны). Это позволяет полностью классифицировать одноэлектронные волновые функции, из которых составляется полная волновая функция атома. Волновую функцию электрона в самосогласованном поле можно охарактеризовать квантовыми числами.

Квантовые числа.

Главное квантовое число n может принимать любые целые положительные значения, начиная с единицы ($n = 1, 2, 3, \dots \infty$) и определяет общую энергию электрона на данной орбитали (энергетический уровень). Энергия для $n = \infty$ соответствует энергии одноэлектронной ионизации для данного энергетического уровня.

Орбитальное квантовое число l (называемое также азимутальным квантовым числом) определяет момент импульса электрона и может принимать целые значения от 0 до $n - 1$.

Орбитали принято называть по буквенному обозначению их орбитального числа:

Значение орбитального квантового числа l	0	1	2	3	4
Буквенное обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

Замечание. Буквенные обозначения атомных орбиталей произошли от описания спектральных линий в атомных спектрах: *s* (*sharp*) - резкая серия в атомных спектрах, *p* (*principal*) - главная, *d* (*diffuse*) - диффузная, *f* (*fundamental*) - фундаментальная.

Магнитное квантовое число m определяет проекцию орбитального момента импульса на направление магнитного поля и может принимать целые значения в диапазоне от $-l$ до l , включая 0 ($m = -l \dots 0 \dots l$).

Общее количество возможных состояний с одинаковым главным квантовым числом n с учётом двух возможных проекций спина на некоторое направление $\uparrow\downarrow$ равно $2n^2$.

Геометрическое представление орбитали.

Для геометрического представления атомной орбитали указывают область пространства, в которой вероятность нахождения электрона не меньше определённого значения (обычно в диапазоне значений 0,9-0,99).

Поскольку энергия электрона определяется кулоновским взаимодействием и, следовательно, расстоянием от ядра, то главное квантовое число n задаёт размер орбитали.

Форма и симметрия орбитали задаются орбитальными квантовыми числами l и m :

s -орбитали являются сферически симметричными,

p , d и f -орбитали имеют более сложную форму, определяемую угловыми частями волновой функции - угловыми функциями. Угловые функции $Y_{lm}(\varphi, \theta)$ - собственные функции оператора квадрата углового момента \hat{L}^2 , зависящие от квантовых чисел l и m , являются комплексными и описывают в угловых координатах (φ, θ) зависимость вероятности нахождения электрона в центральном поле атома. Линейная комбинация этих функций определяет положение орбиталей относительно декартовых осей координат.

Электронная оболочка

Совокупность орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа n составляют один *электронный слой*.

Электронная оболочка атома (электронный подслой) - область пространства вероятного местонахождения электронов, характеризующихся одинаковыми значениями главного квантового числа n и азимутального l . В одной электронной оболочке может находиться $2(2l+1)$ электронов. (Коэффициент 2 соответствует двум вариантам проекции спина). Поэтому электронный слой может иметь максимальное число электронов $2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$.

Электронные слои обозначаются буквами *K, L, M, N, O, P, Q* или цифрами от 1 до 7.

Каждый слой состоит из одной или нескольких оболочек (подслоёв), каждая из которых состоит из атомных орбиталей. Оболочек обозначаются буквами *s, p, d, f, g, h, i* или цифрами от 0 до 6. К примеру, первая оболочка *K* состоит из одного подуровня $1s$. Вторая оболочка *L* состоит из двух подуровней, $2s$ и $2p$. Третья оболочка - из $3s, 3p$ и $3d$. И т.д.

Распределение электронов по оболочкам

Значение n	Обозначение	Оболочки					Максимальное число электронов
		s	p	d	f	g	
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
...							

Так как электроны являются фермионами, принцип Паули запрещает им принимать одинаковые квантовые состояния. В итоге, все электроны не могут быть в одном квантовом состоянии с наименьшей энергией (для невозбуждённого атома), а заполняют *последовательно* квантовые состояния с наименьшей суммарной энергией. Примером может служить невозбуждённый атом лития (Li), у которого два электрона находятся на $1s$ орбитали (самой низкой по энергии), при этом у них отличаются собственные моменты импульса и третий электрон не может занимать $1s$ орбиталь, так как будет нарушен запрет Паули. Поэтому, третий электрон занимает $2s$ орбиталь, т.к. это орбиталь соответствует следующему по возрастанию значению энергии.

По мере увеличения суммарного числа электронов в атомах (при возрастании зарядов их ядер, или порядковых номеров химических элементов) атомные орбитали заселяются таким образом, что появление электронов на орбитали с более высокой энергией зависит не только от главного квантового числа n , но и от l . Взаимодействие между электронами приводит к резко усложнённой энергетической последовательности заселяющихся электронами атомных орбиталей. Поэтому в реальных многоэлектронных атомах картина энергетического распределения орбиталей оказывается очень сложной.

Порядок заполнения электронных слоёв (орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа n) определяется *правилом Клечковского*, порядок заполнения электронами орбиталей в пределах одной электронной оболочки (орбиталей с одинаковыми значениями главного квантового числа n и орбитального квантового числа l) определяется *правилом Хунда*. При этом на каждой орбитали может быть не более двух электронов, отличающихся значением спинного квантового числа s (спина).

Правило Клечковского (или, как иногда говорят, правило $n+l$) - эмпирическое правило, описывающее энергетическое распределение орбиталей в многоэлектронных атомах. *Заполнение электронами орбиталей в атоме происходит в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел $n+l$. При одинаковой сумме раньше заполняется орбиталь с меньшим значением n .* (Это правило предложено в 1936 г. немецким физиком Э. Маделунгом, а в 1951 г. было вновь сформулировано советским физиком В. М. Клечковским.)

Замечание. Эмпирическое правило Клечковского и вытекающее из него схема очерёдности нарушаются у некоторых атомов (Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Pt, Au), когда имеет место «провал» электрона с s -подуровня внешнего слоя на d -подуровень предыдущего слоя, что приводит к энергетически более устойчивому состоянию атома, а именно: после заполнения двумя электронами орбитали $6s$ следующий электрон появляется на орбитали $5d$, а не $4f$, и только затем происходит заселение четырнадцатью электронами $4f$ орбиталей, затем продолжается и завершается заселение десятиэлектронного состояния $5d$. Аналогичная ситуация характерна и для орбиталей $7s$, $6d$ и $5f$.

Правило Хунда (Фридрих Хунд (*Friedrich Hund*) - немецкий физик) определяет порядок заполнения орбиталей определённой оболочки и формулируется следующим образом: *суммарное значение спинного квантового числа электронов данного подслоя должно быть максимальным.* Это означает, что в каждой из орбиталей оболочки заполняется сначала один электрон, а только после исчерпания незаполненных орбиталей на эту орбиталь добавляется второй электрон. При этом на одной орбитали находятся два электрона с полуцелыми спинами противополо-

ложного знака, которые спариваются (образуют двухэлектронное облако) и, в результате, суммарный спин орбитали становится равным нулю.

Замечание. Другая формулировка правила Хунда ниже по энергии лежит тот атомный терм, для которого выполняются два условия.

1. Мультиплетность $2S+1$ максимальна
2. При совпадении мультиплетностей суммарный орбитальный момент L максимален.

Краткую запись распределения электронов в атоме по различным электронным оболочкам атома с учётом их главного и орбитального квантовых чисел n и l называют электронной конфигурацией атома.

Электронная конфигурация - формула расположения электронов по различным электронным оболочкам атома химического элемента или молекулы.

С точки зрения квантовой механики электронная конфигурация - это полный перечень одноэлектронных волновых функций, из которых с достаточной степенью точности можно составить полную волновую функцию атома (в приближении самосогласованного поля). Т.к. все состояния являются вырожденными по квантовому числу m и по спину, то принято указывать только полное количество электронов, находящихся в состоянии с данными n, l .

Слева от числа l пишут число n , а сверху от числа l - число электронов в состоянии с данным n, l . Например $2s^2$ соответствует двум электронам в состоянии с $n = 2, l = 0$. Из-за практического удобства в полной формуле электронной конфигурации термы пишут в порядке возрастания квантового числа n , а затем квантового числа l , например $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. (Иногда формулу сокращают до $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^2$, т.е. опускают число n там, где его можно угадать из правила упорядочения термов).

Пример.

Элемент		Терм основного состояния	Электронная конфигурация
H	Водород	$^2S_{1/2}$	$1s^1$
He	Гелий	1S_0	$1s^2$
Li	Литий	$^2S_{1/2}$	$1s^2 2s$
Be	Бериллий	1S_0	$1s^2 2s^2$
Ne	Неон	1S_0	$1s^2 2s^2 2p^6$
Ar	Аргон	1S_0	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Fe	Железо	5D_4	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Валентная оболочка - самая внешняя оболочка атома. Электроны этой оболочки часто называют валентными электронами, то есть электронами, определяющими поведение атома в химических реакциях. Хотя это и не совсем верно. Поведение атома в химических реакциях определяют электроны, обладающие большей энергией, то есть те электроны, которые расположены дальше от ядра. Электроны внутренних подуровней оболочек не всегда имеют меньшую энергию, чем электроны внешних подуровней. Например, электроны подуровня оболочки $3d$ могут иметь энергию большую, чем электроны подуровня оболочки $4s$, что делает их *валентными электронами*.

С точки зрения химической активности, *наименее* активными считаются атомы, в которых валентная оболочка окончательно заполнена (инертные газы). Наибольшей химической активностью обладают атомы, в которых валентная оболочка состоит всего из одного электрона (щелочные металлы), и атомы, в которых одного электрона не хватает для окончательного заполнения оболочки (галогены).

Периодическая система элементов.

Опыт показывает, что свойства атомов (и химические, и физические) зависят от зарядового числа, т.е. от количества протонов в ядре этого элемента. При этом по мере возрастания зарядового числа наблюдается повторяемость или периодичность свойств атомов. Это явление называется периодическим законом (химических) элементов. Чтобы показать повторяющиеся свойства (химических элементов), их упорядочивают в виде периодической таблицы (таблицы Менделеева).

Периодическая система химических элементов (таблица Менделеева) - классификация химических элементов, устанавливающая зависимость различных свойств элементов от заряда атомного ядра. Система является графическим выражением периодического закона, установленного русским химиком Д.И. Менделеевым в 1869 году. В современном варианте периодическая система представляет собой двумерную таблицу, в которой каждый столбец (группа) определяет основные физико-химические свойства, а строки представляют собой периоды, в определённой мере подобные друг другу.

Элементы с одинаковым числом *валентных* электронов формируют группу, которая изображается в таблице в виде столбца (движение по горизонтальному ряду соответствуют заполнению валентной оболочки электронами). Элементы, находящиеся в самом правом столбце таблицы, имеют полностью заполненную электронами внешнюю оболочку, поэтому они отличаются крайне низкой химической активностью и называются инертными или благородными газами.

Химические свойства атомов определяются конфигурацией электронной оболочки. Положение атома в таблице Менделеева определяется электрическим зарядом его ядра (то есть количеством протонов), в то время как количество нейтронов принципиально не влияет на химические свойства; при этом нейтронов в ядре, как правило, больше, чем протонов. Если атом находится в нейтральном состоянии, то количество электронов в нём равно количеству протонов.

Структура периодической системы

Распространённые другие являются 3 формы таблицы Менделеева: «короткая» (короткопериодная), «длинная» (длиннопериодная) и «сверхдлинная». В «сверхдлинном» варианте каждый период занимает ровно одну строчку. В «длинном» варианте лантаноиды и актиноиды вынесены из общей таблицы, делая её более компактной. В «короткой» форме записи, в дополнение к этому, четвёртый и последующие периоды занимают по 2 строчки; символы элементов главных и побочных подгрупп выравниваются относительно разных краёв клеток.

Короткая форма таблицы, содержащая восемь групп элементов, с 1989 года не рекомендуется к использованию.

Существует и множество других, редко или вовсе не используемых способов графического отображения Периодического закона. На сегодня существуют несколько сотен вариантов таблицы, при этом непрестанно предлагаются всё новые варианты.

Значение периодической системы.

Периодическая система Д.И.Менделеева стала важнейшей вехой в развитии атомно-молекулярного учения. Благодаря ей сложилось современное понятие о химическом элементе, были уточнены представления о простых веществах и соединениях.

Прогнозирующая роль периодической системы, показанная ещё самим Менделеевым, в XX веке проявилась в оценке химических свойств трансуранических элементов.

Появление периодической системы открыло новую, подлинно научную эру в истории химии и ряде смежных наук - взамен разрозненных сведений об элементах и соединениях появилась стройная система, на основе которой стало возможным обобщать, делать выводы, предвидеть.

