

В. М. КАЕЧКОВСКИЙ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
АТОМНЫХ
ЭЛЕКТРОНОВ
И ПРАВИЛО
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО
ЗАПОЛНЕНИЯ
($n+1$)-ГРУПП



В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
И ПРАВИЛО
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО
ЗАПОЛНЕНИЯ $(n+l)$ -ГРУПП



АТОМИЗДАТ МОСКВА 1968

Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Клечковский В. М. М., Атомиздат. 1968 г.

В книге рассматриваются вопросы теории периодической системы элементов в ее связи со спектрами и строением электронной оболочки атомов. В ней представлены работы автора, в которых им было введено понятие об $(n + l)$ -группах, дана строгая формулировка правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и других правил, относящихся к закономерностям, вскрытым и сформулированным при помощи группировки электронных состояний по сумме главного и орбитального квантовых чисел. На основе этих правил дается, в частности, строгое физическое определение совокупности электронных подгрупп, заполнение которых происходит на протяжении периода системы Д. И. Менделеева, и рассматриваются вытекающие из этого определения теоретические следствия и решения.

Содержание книги представляет интерес для широкого круга химиков и физиков — научных работников, аспирантов и студентов, интересующихся современным состоянием теории периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Книга содержит 87 таблиц, 49 рисунков и библиографию из 175 наименований.

**К СТОЛЕТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящем издании собраны опубликованные с 1951 по 1965 гг. работы автора по вопросам теории периодической системы элементов Д. И. Менделеева в ее связи со спектрами и строением электронной оболочки атомов. В большинстве этих работ в той или иной форме используется и обосновывается принцип группировки электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел. Такая группировка, примененная вначале с целью некоторого обобщения эмпирических данных об электронных конфигурациях атомов в основном состоянии и для сопоставления порядка заполнения электронных уровней с энергетической последовательностью термов в спектрах многоэлектронных атомов, в последующем получила теоретическое обоснование при помощи статистической модели.

Применение группировки электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел позволило вскрыть существование ряда закономерностей, сформулировать несколько правил и дать рациональное, вытекающее из этих правил и общих положений квантовой механики решение многих частных задач, относящихся к зависимости между атомным номером элемента и распределением атомных электронов. Поскольку именно эта зависимость определяет конкретные формы периодичности в изменении свойств элементов с увеличением атомного номера, ее исследование и количественное выражение должны представлять интерес для современной теории периодической системы Д. И. Менделеева.

Среди правил, формулируемых при помощи группировки электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел, наиболее видное место занимает правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

В течение длительного времени, предшествовавшего работам автора, в которых было введено понятие об $(n + l)$ -группах и дана строгая формулировка названного правила, господствовало (и теперь еще довольно распространено) представление о том, что при увеличении числа электронов в атомах нормальным, закономерным следует считать последовательное заполнение электронных «слоев» K, L, M, N и т. д., отвечающих возрастающим значениям главного квантового числа ($n = 1, 2, 3, 4...$ и т. д.), а в пределах каждого слоя — заполнение s -, p -, d - и f -подгрупп по возрастающим значениям орбитального квантового числа ($l = 0, 1, 2...$ и т. д.). Такая последовательность, коррелирующая с последовательностью термов в спектре атомов водорода и водородоподобных ионов, а также с последовательностью глубоких рентгеновских термов в спектрах многоэлектронных атомов, называлась нормальной, правильной или «идеальной», а любые отступления от нее рассматривались как нарушения закономерного порядка заполнения электронных уровней атомов, как «аномалии» периодической системы.

Признание иной точки зрения на этот вопрос, связанное с выяснением того обстоятельства, что реальная очередность заполнения электронных групп и подгрупп с увеличением атомного номера элемента на всем протяжении периодической системы подчиняется правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, началось сравнительно недавно. Несмотря на то что отдельные попытки применить суммирование главного и орбитального квантовых чисел при рассмотрении электронных состояний предпринимались ранее независимо друг от друга различными авторами [1—7], сообщения их долгое время не привлекали к себе внимания, оставались малоизвестными и не оказывали по существу никакого влияния на общераспространенную, ставшую традиционной трактовку проблемы.

Здесь уместно остановиться кратко на истории вопроса. Из недавнего сообщения Гоудсмита [8] стало известно, что еще в конце 1926 г. Маделунг говорил ему о закономерности, выявляющейся при упорядочении электронных состояний по сумме главного и азимутального квантовых чисел. Несомненно, однако, что тогда оба собеседника не придали значения предмету обсуждения, ибо Маделунг лишь через десять лет после этого поместил в своей книге [1] таблицу электронных состояний, упорядоченных по

значениям $n + l$, n , m_l и m_s , а воспоминание Гоудсмита о состоявшемся в 1926 г. разговоре с Маделунгом опубликовано, очевидно, впервые только в 1964 г. [8]. Правда, в работе [8] приведена ссылка на два случая [9, 10] построения таблицы элементов, отражающей обнаруженную Маделунгом закономерность, причем один из них [9] относится к 1932 г. Но любопытно, что в этих таблицах и в комментариях к ним в работах [9] и [10] нет никаких указаний ни на сложение квантовых чисел n и l , ни на какое-либо связанное с таким сложением правило.

Примечательно, что на протяжении четверти века после выхода в свет книги [1] мы не встречаем в литературе ни одной ссылки на приведенную в ней таблицу электронных состояний в работах других авторов, пользовавшихся сложением главного и орбитального квантовых чисел при описании периодической системы элементов и электронных конфигураций атомов и обращавших внимание на вскрывающиеся при этом закономерности [2—7]. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что в книге [1] (как и в последующих ее изданиях) Маделунг не дал словесного выражения отвечающему его таблице правилу. Поэтому вряд ли справедливо приписывать теперь Маделунгу приведенные авторами работ [8] и [11] формулировки.

Подчеркивая сугубо эмпирический характер описанного в книге [1] способа упорядочения электронных состояний, отсутствие какого-либо его теоретического обоснования, Маделунг в то же время отмечал, что его таблица не вполне строго совпадает со спектроскопическими данными. Никакой оценки размеров расхождений приведенных в таблице конфигураций и соответствующих им термов с эмпирическими или хотя бы простого перечисления отдельных конкретных случаев таких расхождений в книге [1] сделано не было. Все это вместе взятое, конечно, не способствовало привлечению внимания к примененной Маделунгом систематике электронных состояний, о которой он к тому же не сделал сообщения в периодической печати.

В 1946 г. Ю-Та [3], очевидно, независимо от Маделунга ввел понятие о так называемом смешанном квантовом числе t , равном сумме $n + l$, и сформулировал правило, согласно которому подслои электронной оболочки атома строятся в порядке возрастающих значений квантового числа t , а при данном t — по возрастающим значениям n . По всей вероятности, это была первая, хотя и не вполне удачная

попытка словесного выражения правила, известного теперь под названием правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Вслед за работой Ю-Та в 1947 и 1948 гг. появилось несколько сообщений [4—7], в которых снова использовалось сложение квантовых чисел n и l при описании таблицы элементов и порядка заполнения электронных уровней атомов. Характерно, что ни в одном из этих сообщений* не было ссылок на таблицу Маделунга и только в одном из них [6] упоминается правило, сформулированное Ю-Та. Все эти случаи применения систематики электронных состояний по значениям суммы главного и орбитального квантовых чисел носили, таким образом, разрозненный эпизодический характер, они не получили сколько-нибудь широкой известности и не привели в то время к признанию важности подмеченных закономерностей.

Положение стало изменяться после того, как в работах автора [12—25] было введено понятие об $(n + l)$ -группах, дана на этой основе строгая формулировка правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и нескольких других связанных с ним правил и показано весьма удовлетворительное, а в подавляющем большинстве случаев полное совпадение вытекающих из этих правил следствий с опытом.

В виде примера, говорящего о том, когда началось признание справедливости правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и его значения для теории периодической системы элементов, можно указать на освещение вопроса о порядке заполнения электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента в двух изданиях «Современной физики» Ван Нейма [26, 27]. В первом из них, вышедшем в 1952 г., говорилось вообще об отсутствии какого-либо строгого правила («no cut-and-dried rules») относительно того, какие уровни должны заполняться электронами при их последовательном присоединении ко все более и более сложным атомам, а во втором издании той же книги в 1962 г. приведено правило и описана очередность заполнения электронных уровней, отвечающая правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. То же правило под названием «правило Клечковского» описано в 1962 г. в курсе «Атомистика и химическая связь» Паннетье [28], а несколько раньше (1958 г.) оно под тем же названием

* Как и в работе [2].

упоминалось в «Общей химии» Симон и Жермен [29] и Ритцем [30].

Можно назвать и еще несколько появившихся с 1952 по 1966 гг. монографий и учебников [31—46], а также обзорных и других работ [47—57], в которых закономерность заполнения электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента описывается при помощи сложения главного и орбитального квантовых чисел. В этих работах цитируется или упоминается соответствующее правило или приводятся результаты полученных на его основе отдельных решений (как, например, решение задачи о первом появлении в электронной оболочке атомов s -, p -, d - и f -электронов).

Интерес, проявленный в последнее время к этим вопросам, послужил поводом к составлению настоящей книги для того, чтобы ознакомить более широкий круг читателей с совокупностью работ автора, объединенных общностью темы и опубликованных в разное время в различных изданиях, включая сравнительно малораспространенные.

Книга разделена на шесть частей, расположение которых до некоторой степени (но не строго) учитывает хронологическую последовательность работ. В первой части под общим названием «*Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп*» представлены работы, в которых было введено понятие об $(n + l)$ -группах, дано выражение для емкости $(n + l)$ -группы (равной максимальному числу электронов, способных без нарушения запрета Паули заполнить в атоме уровни с одним значением суммы $n + l$), рассмотрено строение системы $(n + l)$ -групп, сформулировано соответствующее правило и перечислены все известные к тому времени случаи частичных расхождений между эмпирическими данными об электронных конфигурациях атомов в основном состоянии и конфигурациями, предсказываемыми правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Во второй части — « *$(n + l)$ -Группы термов в спектрах атомов*» — показана связь между правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и энергетической последовательностью термов в спектрах нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном. В результате изучения этого вопроса было вскрыто существование довольно обширной области атомных состояний, в пределах которой энергетическая последовательность термов опре-

деляется преимущественно значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояние излучающего электрона. Вопрос о существовании такой « $(n + l)$ -области», ее границах и взаимоотношении с классической « n -областью» (т. е. областью, в пределах которой последовательность уровней энергии зависит преимущественно от значения главного квантового числа) затрагивается также и в работах, представленных в других частях книги.

Выяснению взаимоотношения между правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и строением периодической системы элементов посвящены работы, вошедшие в третью часть, под общим названием «*Периодическая система элементов*». В них дается, в частности, строгое физическое определение совокупности квантовых уровней, заполнение которых электронами в основном состоянии нейтральных атомов происходит на протяжении периода системы Д. И. Менделеева. На этой основе получено вытекающее из данного определения и запрета Паули аналитическое выражение для числа элементов в периоде как функции номера периода.

Как уже говорилось, на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп было дано решение многочисленных частных задач, относящихся к распределению электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов. Сюда относятся решения задачи о первом появлении, о начале и окончании заполнения электронами конечных групп и подгрупп, о зависимости между атомным номером элемента и числом электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с заданным значением одного из квантовых чисел — главного, орбитального, радиального, с данным сочетанием значений двух из этих квантовых чисел или с заданным значением некоторой их функции.

Большинство работ, в которых описаны эти решения, представлены в четвертой части книги — «*Распределение атомных электронов*».

В работах, собранных в пятой части — «*Дефицит заполнения $(n + l)$ -групп и тип электронной конфигурации атомов*», рассматриваются некоторые закономерности, относящиеся к вакантным, не заполненным в основном состоянии атомов электронным уровням или так называемым пустым орбитам. В этих работах было введено понятие о

конфигурационном индексе электронной структуры нормальных атомов, принимающем одинаковые значения у элементов, являющихся электронными аналогами, дано строгое физическое определение этой величины и на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп получено математическое описание ее периодической зависимости от атомного номера. Следует заметить, что это описание, как и решение на основе того же правила некоторых других задач, характеризующих распределение атомных электронов, дает полное совпадение с эмпирическими данными.

В шестой части книги — «*Статистическая модель атома и правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп*» — представлены работы, в которых показано, что правило, согласно которому с увеличением атомного номера элемента должно происходить последовательное заполнение электронами $(n + l)$ -групп (от меньшего значения $n + l$ к большему), может быть выведено теоретически на основе статистической модели Томаса — Ферми. Вначале было обнаружено [22—24], что выражение для первого появления s -, p -, d - и f -электронов, вытекающее из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, по своей математической форме весьма близко к аналогичным же выражениям, полученным Зоммерфельдом [58] и Иваненко и Лариным [59] на основе статистической модели. А затем был сделан и непосредственный вывод при помощи статистической модели приведенного выше правила. При этом была использована аппроксимация функции Томаса — Ферми по Титцу [60] и преобразование полученных им [61, 62] аналитических выражений, описывающих зависимость между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели.

Таким образом, если раньше правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп признавалось лишь в качестве эмпирического, то теперь есть все основания считать его и теоретически обоснованным. Может быть, это правило быстрее получило бы общее признание, если бы оно сначала было предсказано теоретически для статистической модели, а затем подтверждена его справедливость при сопоставлении с эмпирическими данными об электронных конфигурациях атомов и строением периодической системы. Однако исторически сложилось иначе: правило последовательного за-

полнения $(n + l)$ -групп было сформулировано как эмпирическое раньше, чем удалось обнаружить возможность его теоретического вывода на основе статистической модели. Но вряд ли подобное обстоятельство может в какой-то мере умалить значение этого теоретического вывода, равно как и значение самого правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и других тесно связанных с ним правил, которые были вскрыты и сформулированы при помощи $(n + l)$ -группировки электронных уровней.

Собранные в этой книге работы воспроизводятся в том виде, в котором они были опубликованы в периодических изданиях*. Это конечно, не могло не привести к некоторым неизбежным повторениям и к использованию в отдельных случаях неодинаковых (в разных работах) обозначений. При редактировании настоящего издания кроме исправления допущенных ранее опечаток в небольшом числе мест сделаны незначительные сокращения и изменения, связанные преимущественно с унификацией ссылок в тексте на таблицы, рисунки и на литературу, которая приведена общим списком в конце книги. Написанные при подготовке этого издания дополнения и примечания приведены также в конце книги.

Автор считает приятным долгом выразить свою признательность академикам Н. Н. Семенову, Д. В. Скобелцыну и В. Н. Кондратьеву, по представлению которых ранее в «Докладах АН СССР» были опубликованы некоторые из вошедших в это издание работ, профессору Д. Д. Иваненко и участникам руководимого им семинара по теоретической физике в МГУ, С. П. Целищеву и другим товарищам, обмен мнений с которыми способствовал выяснению ряда затронутых в книге вопросов.

* Все они указаны в списке литературы; ссылка на соответствующий номер в этом списке приводится в квадратных скобках после названия каждой работы.

ПРАВИЛО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ $(n + l)$ -ГРУПП

$(n + l)$ -ГРУППЫ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ЗАПОЛНЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМОВ [12]

Электронную структуру атомов принято описывать как последовательность оболочек K , L , M , N и т. д., характеризующихся главным квантовым числом n , а в пределах такой оболочки — как последовательность подгрупп уровней s , p , d , f , каждой из которых соответствует определенная величина орбитального квантового числа l , принимающего целочисленные значения от $l = 0$ до $l = n - 1$. В обычных символах электронные конфигурации оболочек K , L , M , N и максимальное число электронов по уровням s , p , d , f описываются как: $1s^2$ (оболочка K), $2s^2 2p^6$ (оболочка L), $3s^2 3p^6 3d^{10}$ (оболочка M), $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ (оболочка N) и т. д.

Заполнение уровней с возрастанием числа электронов в атоме происходит в таком порядке, что сначала заполняются уровни оболочки K , затем L и часть уровней оболочки M . Эта очередность заполнения оболочек соответствует электронным конфигурациям нейтральных атомов у элементов первых периодов системы Д. И. Менделеева:

$1s$ (H)	$1s^2$ (He)
$1s^2 2s$ (Li)	$1s^2 2s^2 2p^6$ (Ne)
$1s^2 2s^2 2p^6 3s$ (Na)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (Ar)

В дальнейшем, как известно, этот порядок нарушается, ибо уровень $4s$ оболочки N начинает заполняться раньше уровней $3d$ оболочки M , уровень $5s$ заполняется раньше $4d$, а уровни $4f$ оболочки N — после уровней $5s$ и $5p$ оболочки O и $6s$ оболочки P .

Многочисленные нарушения в последовательности заполнения уровней оболочек K , L , M , N , O и т. д. осложняют описание системы электронных конфигураций ато-

мов, лишая ее наглядности и простоты [63—66]. Между тем изучение фактической последовательности заполнения электронных уровней показывает, что в основе ее лежит строгая закономерность, которую удобно формулировать, если воспользоваться группировкой квантовых уровней по величине суммы главного n и орбитального l квантовых чисел. Этот новый принцип группировки позволяет построить рациональную систему электронных уровней атомов, которая четко отражает действительную закономерность их последовательного заполнения с увеличением атомного номера элемента и состоит в следующем.

Заполнение электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы $(n + l)$ двух квантовых чисел — главного n и орбитального l — к группам уровней с большим значением этой суммы, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы уровней — от подгрупп с меньшим значением главного квантового числа n и большим значением l к подгруппам уровней с большим значением n и меньшим l . Заполнение уровней $(n + l)$ -групп завершается s -электронами, после чего происходит переход к заполнению уровней следующей $(n + l)$ -группы.

Характерной особенностью $(n + l)$ -группы уровней является их парность. Две смежные $(n + l)$ -группы, одна из которых имеет нечетное значение $n + l$, а вторая — четное, состоят из одинакового числа аналогичных подгрупп. Причина этого состоит в ограничении возможных значений орбитального квантового числа l , которое не может быть большим, чем $n - 1$, и может принимать только целочисленные значения. По первому условию:

$$l \leq n - 1 \text{ или } l \leq \frac{(n + l) - 1}{2}.$$

Если сумма $(n + l)$ — число нечетное, то $\frac{(n + l) - 1}{2}$ — целое число, которое и представляет собой максимальное значение l в соответствующей $(n + l)$ -группе. Если же $(n + l)$ — число четное, то $\frac{(n + l) - 1}{2}$ — полуцелое число и, следовательно, максимальное значение l в соответствующей $(n + l)$ -группе не может быть точно равно $\frac{(n + l) - 1}{2}$, а должно быть на $1/2$ меньше этой величины. Поэтому при

переходе от нечетной $(n + l)$ -группы уровней к следующей за ней четной максимальное значение l остается тем же самым, а новое максимальное значение l (на единицу больше предыдущего) появляется только после заполнения каждой четной $(n + l)$ -группы уровней и перехода к заполнению смежной с ней нечетной группы.

Таким образом, при группировке квантовых уровней электрона в атоме по величине суммы двух первых квантовых чисел $(n + l)$ получается система парных групп с одинаковым для каждой пары максимальным значением орбитального квантового числа, а следовательно, и с одинаковым числом подгрупп s, p, d, f и одинаковым максимальным числом электронов в группе, которое определяется разными формулами для нечетных и четных значений $n + l$, составляя $1/2 (n + l)^2$ в группах с четным значением $n + l$ и $1/2 (n + l + 1)^2$ в группах с нечетным значением суммы $n + l$. Этой особенностью совокупность $(n + l)$ -групп уровней кардинально отличается от системы оболочек K, L, M, N и т. д., так как в соответствующих этим оболочкам группах уровней имеет место непрерывное возрастание максимального значения l и числа подгрупп при переходе от одной оболочки к другой.

В табл. 1 показана система $(n + l)$ -групп уровней в обычных символах с указанием главного квантового числа n , символа подгруппы (s, p, d, f) и максимального числа электронов в подгруппах. Подгруппы s, p, d, f расположены в этой таблице соответственно приведенному выше правилу их последовательного заполнения.

Т а б л и ц а 1

Общая последовательность заполнения электронных уровней атомов

l	$n+l$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
3	—	—	—	—	—	—	$4f^{14}$	$5f^{14}$
2	—	—	—	—	$3d^{10}$	$4d^{10}$	$5d^{10}$	$6d^{10}$
1	—	—	$2p^6$	$3p^6$	$4p^6$	$5p^6$	$6p^6$	..
0	$1s^2$	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$	..

Чтение схемы табл. 1 сверху вниз по столбцам, начиная с левого, дает общую последовательность заполнения электронных конфигураций: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^2$ $3d^{10}$ $4p^6$

и т. д. Каждый столбец этой схемы, как и каждая ее строка, построены в строгом и легко поддающемся запоминанию порядке. В пределах отдельного столбца сумма главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) остается постоянной, а переход от одного столбца к другому происходит после заполнения соответствующего s -уровня, причем сумма $n + l$ нового уровня при таком переходе возрастает на единицу. В этом легко убедиться, если принять во внимание, что орбитальное квантовое число (l) s -, p -, d -, f -конфигураций равно соответственно 0, 1, 2, 3.

В табл. 2 дана схема электронных конфигураций атомов в соответствии с общей закономерностью последовательного заполнения уровней по мере увеличения атомного номера элемента. В этой таблице отмечены также случаи отступления от общего порядка заполнения уровней, которые связаны с перегруппировкой электронов между d - и s -уровнями (как, например, достройка до d^5 у Cr и до d^{10} у Cu за счет одного s -электрона или достройка до d^{10} у Pd за счет двух s -электронов) и аналогичной же перегруппировкой между d - и f -уровнями (как, например, d^1 вместо f^1 у La и Ac или d^2 вместо f^2 у Th). Эти небольшие отступления от совершенно строгой последовательности не нарушают общей стройности схемы, на которой они легко могут быть обозначены.

Следует отметить далеко идущую аналогию между периодической системой элементов и системой $(n + l)$ -групп уровней, ибо в периодической системе также имеет место последовательность пар четных и нечетных периодов с одинаковым числом составляющих период элементов, которое совпадает с максимальным числом электронов в $(n + l)$ -группах уровней (2, 8, 8, 18, 18, 32). Вместе с тем из сопоставления табл. 2 с периодической системой элементов видно, что между границами заполнения $(n + l)$ -групп и границами периодов системы Менделеева нет полного совпадения. Наиболее устойчивые конфигурации, образующиеся при заполнении уровней p^6 , не занимают крайнего положения в $(n + l)$ -группах, хотя они и завершают периоды системы элементов. В то же время табл. 2 отчетливо демонстрирует связь между местом элемента в периодической системе и конфигурацией электронной оболочки атомов. В общем, периоды системы элементов начинаются в каждой $(n + l)$ -группе с заполнения s -подгруппы и заканчиваются в следующей $(n + l)$ -группе заполнением p -подгруппы. Но так

Таблица 2

Последовательность заполнения электронных уровней атомов

Общая схема последовательности заполнения уровней										Число электронов на уровнях, заполнение которых происходит в соответствующем ряду (и на других, не полностью занятых уровнях)		
$l=3$	—	—	—	—	$3d$	—	$4f$	$5f$	$6d$	нормальные конфигурации	частичные отступления от общей схемы	
$l=2$	—	—	$2p$	$3p$	$4p$	$5p$	$6p$	$7p$	..		(*)	(**)
$l=1$	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
$l=0$	$1s$	$2s$	$3s$	$4s$	$5s$	$6s$	—	—	—			
$l=3$	—	—	—	—	—	—	*La	*Ac	—	$f^0 d^1$ (1)	—	—
	—	—	—	—	—	—	Ce	**Th	f^2 (2)	—	$f^0 d^2$ (2)	—
	—	—	—	—	—	—	Pr	*Pa	f^3 (3)	$f^2 d^1$ (3)	—	—
	—	—	—	—	—	—	Nd	*U	f^4 (4)	$f^3 d^1$ (4)	—	—
	—	—	—	—	—	—	Pm	*Np	f^5 (5)	$f^4 d^1$ (5)	—	—
	—	—	—	—	—	—	Sm	*Pu	f^6 (6)	$f^5 d^1$ (6)	—	—
	—	—	—	—	—	—	Eu	Am	f^7 (7)	$f^6 d^1$ (7)	—	—
	—	—	—	—	—	—	*Gd	*Cm	—	$f^7 d^1$ (8)	—	—
	—	—	—	—	—	—	Tb	Bk	f^9 (5)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	Dy	Cf	f^{10} (4)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	Ho	..	f^{11} (3)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	Er	..	f^{12} (2)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	Tu	..	f^{13} (1)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	Yb	..	f^{14} (0)	—	—	—
$l=2$	—	—	—	—	Sc	Y	Lu	..	d^1 (1)	—	—	—
	—	—	—	—	Ti	Zr	Hf	..	d^2 (2)	—	—	—
	—	—	—	—	V	*Nb	Ta	..	d^3 (3)	$s^1 d^4$ (5)	—	—
	—	—	—	—	*Cr	*Mo	W	..	d^4 (4)	$s^1 d^5$ (6)	—	—
	—	—	—	—	Mn	Tc	Re	..	d^5 (5)	—	—	—
	—	—	—	—	Fe	*Ru	Os	..	d^6 (4)	$s^1 d^7$ (4)	—	—
	—	—	—	—	Co	*Rh	**Ir	..	d^7 (3)	$s^1 d^8$ (3)	$s^0 d^9$ (1)	—
	—	—	—	—	Ni	*Pd	*Pt	..	d^8 (2)	$s^1 d^9$ (2)	$s^0 d^{10}$ (0)	—
	—	—	—	—	*Cu	*Ag	*Au	..	—	$s^1 d^{10}$ (1)	—	—
	—	—	—	—	Zn	Cd	Hg	..	d^{10} (0)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	..	—	—	—	—
$l=1$	—	—	B	Al	Ga	In	Tl	..	p^1 (1)	—	—	—
	—	—	C	Si	Ge	Sn	Pb	..	p^2 (2)	—	—	—
	—	—	N	P	As	Sb	Bi	..	p^3 (3)	—	—	—
	—	—	O	S	Se	Te	Po	..	p^4 (2)	—	—	—
	—	—	F	Cl	Br	J	At	..	p^5 (1)	—	—	—
	—	—	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn	..	p^6 (0)	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	..	—	—	—	—
$l=0$	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	..	s^1 (1)	—	—	—
	He	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	..	s^2 (0)	—	—	—
$n+l=$	1	2	3	4	5	6	7	8	—	—	—	—

Примечание. В скобках показано число неспаренных электронов.

как вторая $(n + l)$ -группа еще не имеет p -подгруппы, то первый период заканчивается заполнением одной $(n + l)$ -группы. Поэтому пары аналогичных периодов в системе Менделеева начинаются не с первого, а со второго периода и далее с каждого нового четного (по порядку) периода. Из этого правила, как и непосредственно из схемы табл. 1 и 2, следует, что нечетный период, начинающийся с франция, должен был бы быть аналогичен предшествующему периоду — от цезия до радона. Этот вывод находится в соответствии с данными о конфигурациях трансурановых элементов и группы актинидов вообще, так как прежнее представление [64] о заполнении уровней $6d^3$ у протактиния и $6d^4$ (или $6d^5$) у урана было пересмотрено [67] в пользу конфигурации $5f$.

Схемы типа приведенных в табл. 1 и 2 могут быть рекомендованы в качестве дополнения к периодической системе элементов, классическая форма которой наилучшим образом отражает и конкретизирует общую идею периодического закона. Сопоставление же табл. 2 с системой Менделеева наглядно демонстрирует связь между периодической системой химических элементов и электронными конфигурациями атомов не только в начале этой системы, но и на всем ее протяжении.

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ ГРУППАХ В АТОМАХ [14]

В работе [12] было показано, что группировка квантовых уровней по величине суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$ позволяет дать простое определение закономерности последовательного заполнения электронных уровней в атомах с увеличением атомного номера элемента. В настоящей работе вопрос о группировке квантовых уровней рассматривается в связи с определением электронной группы, образующей внешне замкнутую конфигурацию в электронной оболочке атомов.

В атомной физике электронная группа (оболочка, слой) определяется обычно как совокупность электронов, занимающих уровни с одинаковым главным квантовым числом. Это представление об электронной группе оправдывается энергетическими соотношениями для электронов, занимающих в многоэлектронном атоме наиболее глубокие уровни, но далеко не всегда соответствует тем совокупностям электронов, которые образуют замкнутые конфигурации в пери-

ферической части электронной оболочки многоэлектронных атомов. Так, известны лишь два случая, когда завершение построения электронной группы отвечает заполнению всех уровней с одним значением главного квантового числа и дает действительно замкнутую электронную конфигурацию благородного газа. Первый из них относится к гелию, два электрона которого образуют конфигурацию $1s^2$ (оболочка K , $n = 1$), и второй — к неону, у которого заканчивается заполнение уровней $2s^2 2p^6$ (оболочка L , $n = 2$). Электронные же конфигурации других четырех благородных газов не соответствуют окончанию заполнения какой-либо n -группы уровней с определенным значением главного квантового числа, хотя химические свойства благородных газов указывают на то, что в действительности все они, а не только гелий и неон, имеют замкнутые электронные оболочки. Эта замкнутость сказывается, как известно, не только на свойствах самих благородных газов, но и на свойствах галогенов, щелочных и других элементов, образующих ионы с теми же устойчивыми конфигурациями электронных оболочек.

С другой стороны, элементы, у которых заканчивается заполнение n -групп уровней со значением главного квантового числа, равным 3 или 4, не обнаруживают признаков того, что совокупность электронов, занимающих все уровни такой группы, образует в какой-то мере обособленную оболочку. Так, например, медь, нейтральные атомы которой в основном состоянии имеют полностью занятые уровни с главным квантовым числом 3 и, кроме того, один $4s$ -электрон ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$), легко образует соединения (двухвалентной меди и комплексные) с участием в связях не только $4s$ -, но и $3d$ -электронов. Точно так же не обнаруживает признаков замкнутости и электронная группа $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$, построение которой заканчивается в ряду редкоземельных элементов у иттербия, так как в образовании ионов трехвалентного иттербия участвуют электроны $6s$ и $4f$.

Об отсутствии обособленности электронной группы, включающей совокупность электронов, занимающих s -, p - и d -уровни с главным квантовым числом 3, говорят и такие факты, как образование гибридных связывающих орбит, например, типа $d^2 sp^3$ у железа и смежных с ним по положению в периодической системе элементов. Если придерживаться приведенного выше определения электронной группы, то приходится допускать, что в связях подобного

типа участвуют электроны не только разных подгрупп, но и двух разных электронных групп (оболочек, слоев) одного и того же атома. Аналогичные примеры можно привести и для других случаев образования связей с участием d - и f -электронов.

Таким образом, существует явное противоречие между представлением об электронной группе как о совокупности электронов, образующих в какой-то степени обособленную, замкнутую конфигурацию, и определением электронной группы как совокупности электронов, занимающих уровни с одинаковым главным квантовым числом. Это противоречие находится в тесной связи с аномалиями в очередности заполнения n -групп квантовых уровней, т. е. с отступлениями от нормального (с точки зрения классической схемы) порядка последовательного с увеличением атомного номера элемента заполнения оболочек K, L, M, N, O, P, Q , распространяющимися на большую часть периодической системы от калия до трансурановых элементов. Однако в данном случае вернее было бы говорить не об аномалиях в очередности заполнения уровней, а о неправильности приложения к многоэлектронным атомам принципа группировки уровней по главному квантовому числу, который вытекает из рассмотрения одноэлектронной системы и не отражает специфики энергетических соотношений между квантовыми уровнями многоэлектронных атомов, характерной для периферических электронов.

Применение новой группировки, основанной на объединении в одну группу состояний с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел [12], дает систему групп и подгрупп, определенный порядок последовательного заполнения которых осуществляется в действительности почти без каких-либо отступлений на всем протяжении периодической системы. Закономерность общей последовательности заполнения электронных конфигураций атомов в соответствии с этой группировкой отчетливо демонстрируется табл. 1. В таблицу включены 16 элементов от гелия до радия, электронные конфигурации которых не имеют не до конца заполненных подгрупп. Для сравнения в табл. 2 распределение электронов в атомах тех же элементов показано в общепринятой системе n -групп, т. е. при группировке по главному квантовому числу.

Из сравнения этих двух таблиц видно, как общая строгая закономерность последовательного заполнения электрон-

Т а б л и ц а 1

Распределение электронов в атомах. Группировка квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$)

Элемент	$n+l=1$	$n+l=2$	$n+l=3$	$n+l=4$	$n+l=5$	$n+l=6$	$n+l=7$
	s	s	p s	p s	d p s	d p s	f d p s
He	2	—	— —	— —	— — —	— — —	— — — —
Be	2	2	— —	— —	— — —	— — —	— — — —
Ne	2	2	6 —	— —	— — —	— — —	— — — —
Mg	2	2	6 2	— —	— — —	— — —	— — — —
Ar	2	2	6 2	6 —	— — —	— — —	— — — —
Ca	2	2	6 2	6 2	— — —	— — —	— — — —
Zn	2	2	6 2	6 2	10 — —	— — —	— — — —
Kr	2	2	6 2	6 2	10 6 —	— — —	— — — —
Sr	2	2	6 2	6 2	10 6 2	— — —	— — — —
Cd	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 — —	— — — —
Xe	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 —	— — — —
Ba	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	— — — —
Yb	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 — — —
Hg	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 10 — —
Rn	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 10 6 —
Ra	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 10 6 2

П р и м е ч а н и е. Жирным шрифтом показано заполнение совокупности уровней, завершающееся в каждом периоде образованием замкнутой конфигурации благородного газа

ных подгрупп с увеличением атомного номера элемента, отчетливо выявляющаяся в системе ($n + l$)-групп (табл. 1), превращается в ряд «аномальных» чередований в системе n -групп (табл. 2).

Нахождение группировки квантовых состояний, позволяющей правильно отразить последовательность заполнения электронных подгрупп с увеличением атомного номера элемента, само по себе еще не дает ответа на вопрос о строении электронной оболочки атомов. Следует признать, что основным критерием для суждения о существовании в атомах тех или других обособленных электронных групп и замкнутых электронных конфигураций должны быть не формальные признаки, обусловленные той или другой классификацией квантовых уровней, а те фактические закономерности в изменении свойств атомов, которые (в особенности поскольку это относится к периферической части электронной оболочки) находят свое выражение в периодическом законе Д. И. Менделеева.

Таблица 2

**Распределение электронов в атомах. Группировка квантовых
уровней по главному квантовому числу**

Элемент	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
	<i>n=1</i>	<i>n=2</i>	<i>n=3</i>	<i>n=4</i>	<i>n=5</i>	<i>n=6</i>	<i>n=7</i>
	<i>s</i>	<i>s p</i>	<i>s p d</i>	<i>s p d f</i>	<i>s p d f g</i>	<i>s p d f g h</i>	<i>s</i>
He	2	— —	— — —	— — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Be	2	2 —	— — —	— — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Ne	2	2 6	— — —	— — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Mg	2	2 6	2 — —	— — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Ar	2	2 6	2 6 —	— — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Ca	2	2 6	2 6 —	2 — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Zn	2	2 6	2 6 10	2 — — —	— — — — —	— — — — — —	—
Kr	2	2 6	2 6 10	2 6 — —	— — — — —	— — — — — —	—
Sr	2	2 6	2 6 10	2 6 — —	2 — — — —	— — — — — —	—
Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 —	2 — — — —	— — — — — —	—
Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10 —	2 6 — — —	— — — — — —	—
Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10 —	2 6 — — —	2 — — — — —	—
Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 — — —	2 — — — — —	—
Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 — —	2 — — — — —	—
Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 — —	2 6 — — — —	—
Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 — —	2 6 — — — —	2

Примечание. Жирным шрифтом показано заполнение групп уровней с главным квантовым числом 1, 2, 3 и 4 (оболочек *K*, *L*, *M* и *N*).

Ведь именно тот факт, что химические свойства элементов изменяются подчиняясь периодическому закону, всегда рассматривался в качестве наиболее убедительного и неопровержимого доказательства вообще слойчатой, групповой структуры электронной оболочки атомов [68]. Поэтому соответствие с периодическим законом, указывающим, в частности, на существование замкнутых электронных оболочек у всех благородных газов, должно быть критерием правильности такого определения электронной группы, которое формулирует общую закономерность образования внешне замкнутых конфигураций в электронных оболочках атомов.

Из табл. 1 видно, что образованию устойчивой электронной конфигурации у благородных газов отвечают определенные ступени системы $(n + l)$ -групп уровней (и их подгрупп). Хотя эти ступени и не совпадают с границами заполнения $(n + l)$ -групп, однако между ними существует строгая связь. Это дает возможность формулировать общее правило,

которому подчиняется образование внешне замкнутой конфигурации в электронных оболочках атомов, в виде следующего определения электронной группы: *совокупность электронов, заполняющих s-уровни одной $(n + l)$ -группы и все, кроме s, уровни следующей $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$ на единицу большим), образует внешне замкнутую электронную группу*. Это определение в двух случаях совпадает с классическим определением электронной группы как совокупности электронов, занимающих уровни с одним значением главного квантового числа. А именно, два электрона оболочки K занимают s-уровень $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным единице ($1s^2$), причем следующая $(n + l)$ -группа не имеет ни f -, ни d -, ни p -уровней. Поэтому первая замкнутая электронная группа в новом определении соответствует оболочке K классической теории. Восемь электронов ($2s^2 2p^6$) оболочки L занимают s-уровень $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным 2, и p -уровни следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным 3. Поэтому вторая электронная группа в новом определении соответствует оболочке L .

Во всех остальных случаях новое определение расходится с классическим. Третью электронную группу ($3s^2 3p^6$) образуют s-электроны $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 3$ и p -электроны $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 4$; четвертую электронную группу ($4s^2 3d^{10} 4p^6$) образуют s-электроны $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 4$ вместе с d - и p -электронами $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 5$ и т. д. Завершение построения таких внешне замкнутых электронных групп при их последовательном заполнении в электронных оболочках атомов отвечает общему числу электронов 2, 10, 18, 36, 54 и 86, что во всех случаях без исключения совпадает с фактическим образованием электронной конфигурации благородного газа.

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ В ЗАПОЛНЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ АТОМОВ [15]

Современная квантовомеханическая модель атома, описывающая строение его электронной оболочки, позволяет дать рациональное объяснение очень большому числу экспериментальных химических и физических фактов. Вместе с тем развитие теоретических представлений в этой области

постоянно опиралось и опирается на данные экспериментальной физики и химии и в особенности на такое величайшее обобщение химического (и физического) опыта, как периодический закон Д. И. Менделеева. Однако если с точки зрения соответствия между теоретической схемой и реальной периодической системой элементов подойти к сложившемуся представлению об общей закономерности последовательного (с увеличением атомного номера элемента) заполнения электронами квантовых уровней в электронной оболочке атомов, то его нельзя признать вполне безукоризненным.

Описание этой закономерности основывается на группировке квантовых уровней по тому же признаку, по которому группируются энергетические уровни атома водорода в разных состояниях возбуждения. Так как энергия водородного атома определяется для каждого состояния значением главного квантового числа n и (если пренебречь релятивистской поправкой) не зависит от значения орбитального квантового числа l , то это вырождение служит основанием для объединения в одну группу уровней с одинаковым значением главного квантового числа n . Пользуясь этим же принципом группировки в приложении к многоэлектронному атому, совокупность электронов, занимающих уровни с одинаковым значением главного квантового числа n , объединяют в оболочку (или слой), в соответствии с чем обычно представляют и общую, так называемую идеальную [63] схему электронных уровней в атомах, которая воспроизведена здесь в табл. 1. Все отступления от этой схемы, т. е. от последовательного заполнения оболочек K, L, M, N и т. д., описываются обычно как нарушения нормального порядка заполнения.

Т а б л и ц а 1

Система n -групп квантовых уровней

Главное квантовое число	Оболочка (группа уровней)	Подгруппы					Максимальное число электронов в группе
		$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	$l=4$	
1	K	$1s^2$	—	—	—	—	2
2	L	$2s^2$	$2p^6$	—	—	—	8
3	M	$3s^2$	$3p^6$	$3d^{10}$	—	—	18
4	N	$4s^2$	$4p^6$	$4d^{10}$	$4f^{14}$	—	32
5	O	$5s^2$	$5p^6$	$5d^{10}$	$5f^{14}$	$5g^{18}$	50

По отношению к электронам, занимающим в многоэлектронном атоме наиболее глубокие уровни, энергетические соотношения оправдывают группировку уровней по главному квантовому числу: хотя в многоэлектронной системе уровни и не являются вырожденными, однако во всех случаях уровень с главным квантовым числом, равным единице (оболочка K), остается более глубоким, чем любой из уровней со значением n , равным 2, 3 и т. д., а уровни с главным квантовым числом 2 (оболочка L) всегда глубже любого из уровней с главным квантовым числом 3, 4 и т. д. Но в периферической части электронной оболочки многоэлектронных атомов вместе с увеличением числа экранирующих электронов зависимость энергетического уровня от орбитального квантового числа l настолько возрастает, что в ряде случаев уровни с большим n , но малым l оказываются энергетически выгоднее уровней с меньшим значением n , но большим l .

Этой специфики энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов (у многоэлектронных атомов) группировка по главному квантовому числу не отражает, что обуславливает возникновение значительных расхождений между расположением уровней в табл. 1 и последовательностью их заполнения электронами с увеличением атомного номера элемента. Например, уровень $4s$ оболочки N заполняется ранее уровней $3d$ оболочки M , уровень $5s$ оболочки O заполняется ранее уровней $4d$ и $4f$ оболочки N , уровни $5p$ оболочки O заполняются раньше уровня $4f$ оболочки N , уровень $6s$ оболочки P заполняется при наличии незанятых уровней $4f$ оболочки N и уровней $5d$, $5f$ и $5g$ оболочки O и т. д.

Степень расхождения между действительной очередностью заполнения уровней и последовательностью оболочек K , L , M , N и т. д. видна из рис. 1, на котором показано фактическое соотношение между числом s -, p -, d - и f -электронов в атомах и соотношение, отвечающее последовательному заполнению n -групп уровней, согласно схеме табл. 1. Такое сравнение показывает, что распределение электронов в атомах характеризуется не отдельными аномальными отступлениями от нормальной (с точки зрения классической схемы) последовательности заполнения n -групп уровней, а систематическим, закономерным расхождением с ней. О таком же систематическом расхождении говорит сопоставление максимального числа электронов в n -группах уровней и числа элементов в периодах системы Менделеева, по-

казанное на рис. 2. Сказанное дает основание для постановки вопроса о том, какова же в действительности общая закономерность, лежащая в основе последовательного заполнения квантовых уровней в многоэлектронных атомах, и нельзя ли при помощи другой группировки построить рациональную

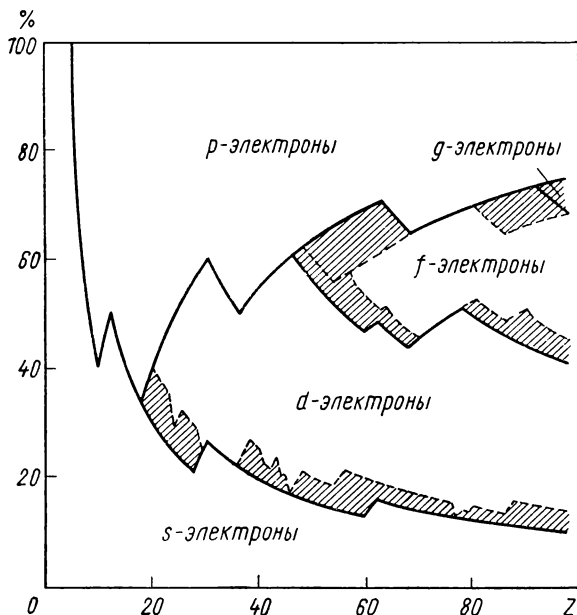


Рис. 1. Распределение электронов в атомах.

По оси ординат отложено число s -, p -, d - и f -электронов в процентах общего числа электронов в атоме. Отрезки ординаты между сплошными линиями показывают распределение электронов, которое должно было бы иметь место, если бы с возрастанием атомного номера последовательно заполнялись бы оболочки K , L , M , N , O , по схеме табл. 1. Пунктир — фактическое распределение электронов в атомах, штриховка — расхождение между этим распределением и схемой последовательного заполнения оболочек K , L , M , N , O .

систему уровней, более правильно отражающую реальную последовательность их заполнения с увеличением атомного номера элемента.

Новая группировка, отвечающая этой цели, могла бы получить право на существование, если бы она удовлетворяла следующим условиям: а) в области от водорода до аргона давала бы ту же последовательность заполнения, что и табл. 1, и б) в области от калия до трансурановых элементов

последовательность заполнения, вытекающая из новой группировки, отличалась бы большим приближением к действительности.

Для того чтобы выяснить возможность решения этой задачи, необходимо рассмотреть фактическую последовательность заполнения электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента. Это рассмотрение показывает прежде всего существование следующей зависимости, строго соблюдающейся на всем протяжении периодической системы: заполнению уровней $n_x s^2$ предшествует заполнение уровней $n_{x-1} p^6$, заполнению уровней $n_x p^6$ предшествует заполнение уровней $n_{x-1} d^{10}$ и заполнению уровней $n_x d^{10}$ предшествует заполнение уровней $n_{x-1} f^{14}$, если конфигурации p , d и f вообще существуют для соответствующих значений главного квантового числа. Нетрудно убедиться в том, что зависимость, выраженная этим правилом, действительно имеет место в периодической системе. Так, например:

1) заполнению уровня $3s$ у натрия и магния предшествует заполнение уровней $2p$ в ряду бор — неон;

2) заполнению уровня $4s$ у калия и кальция предшествует заполнение уровней $3p$ в ряду алюминий — аргон;

3) заполнению уровня $5s$ у рубидия и стронция предшествует заполнение уровней $4p$ в ряду галлий — криптон;

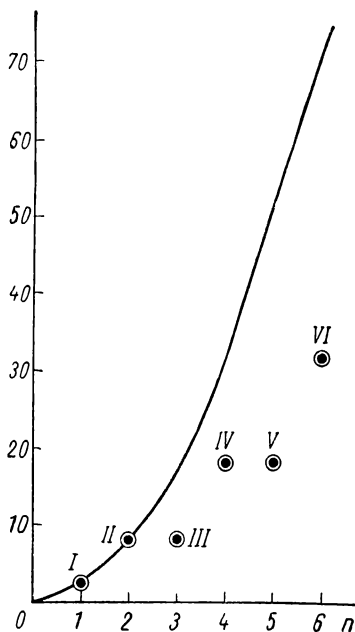


Рис. 2. Максимальное число электронов в группах уровней с определенным значением главного квантового числа и число элементов в периодах системы Менделеева.

Кривая показывает число электронов в n -группах уровней, равное $2n^2$; кружками показано число элементов в периодах, начинающихся заполнением уровней с соответствующим значением главного квантового числа n , величина которого отложена по оси абсцисс.

4) заполнению уровней $4p$ в ряду галлий — криптон предшествует заполнение уровней $3d$ в ряду скандий — цинк;

5) заполнению уровня $6s$ у цезия и бария предшествует заполнение уровней $5p$ в ряду индий — ксенон;

6) заполнению уровней $5p$ в ряду индий — ксенон предшествует заполнение уровней $4d$ в ряду иттрий — кадмий;

7) заполнению уровня $7s$ у франция и радия предшествует заполнение уровней $6p$ в ряду таллий — радон;

8) заполнению уровней $6p$ в ряду таллий — радон предшествует заполнение уровней $5d$ в ряду лютеций — ртуть, и, наконец,

9) заполнению уровней $5d$ в ряду лютеций — ртуть предшествует заполнение уровней $4f$ в ряду церий — иттербий.

Так как подгруппам s , p , d и f отвечают значения орбитального квантового числа l , равные соответственно 0, 1, 2 и 3, то приведенное выше правило можно обобщить следующим образом: заполнение подгруппы ns^2 завершает последовательное заполнение группы уровней, характеризующихся одним и тем же значением суммы главного и орбитального квантовых чисел $n + l$.

Таким образом, изучение фактической последовательности заполнения электронных уровней с увеличением атомного номера элемента приводит к новому представлению о группах уровней, объединенных значением суммы главного и орбитального квантовых чисел $n + l$. Для того чтобы при помощи этого принципа группировки построить общую схему последовательного заполнения электронных уровней с увеличением атомного номера элемента, необходимо кроме указанной выше зависимости, определяющей очередность заполнения s , p -, d - и f -подгрупп в пределах группы с определенным значением $n + l$, установить порядок перехода от заполнения одной такой $(n + l)$ -группы к следующей. Он состоит в том, что после заполнения группы уровней с меньшим значением суммы $n + l$ происходит заполнение уровней $(n + l)$ -группы с величиной суммы $n + l$, на единицу большей. Эта последовательность также соблюдается на всем протяжении периодической системы, а именно:

1) после заполнения в ряду водород — гелий уровня $1s$ (сумма $n + l = 1$) у лития и бериллия происходит заполнение уровня $2s$ (сумма $n + l = 2$);

2) после заполнения у лития и бериллия уровня $2s$ (сумма $n + l = 2$) в ряду бор — неон происходит заполнение уровней $2p$ (сумма $n + l = 3$);

3) после заполнения у натрия и магния уровня $3s$ (сумма $n + l = 3$) в ряду алюминий — аргон происходит заполнение уровней $3p$ (сумма $n + l = 4$);

4) после заполнения уровня $4s$ у калия и кальция (сумма $n + l = 4$) в ряду от скандия до криптона происходит заполнение уровней $3d$ и $4p$ (сумма $n + l = 5$);

5) после заполнения у рубидия и стронция уровня $5s$ (сумма $n + l = 5$) в ряду иттрий — ксенон происходит заполнение уровней $4d$ и $5p$ (сумма $n + l = 6$);

6) после заполнения у цезия и бария уровня $6s$ (сумма $n + l = 6$) в ряду от лантана до радона происходит заполнение уровней $4f$, $5d$ и $6p$ (сумма $n + l = 7$) и, наконец,

7) после заполнения у франция и радия уровня $7s$ (сумма $n + l = 7$) в ряду актинидов происходит заполнение уровней $5f$ и $6d$ (сумма $n + l = 8$).

Таким образом оказывается, что действительная последовательность заполнения квантовых уровней электронами подчиняется определенной закономерности, которую можно определить так [12]:

1. Заполнение квантовых уровней электронами с увеличением атомного номера элемента происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел k ($n + l$)-группам уровней с большим значением этой суммы.

2. В пределах каждой ($n + l$)-группы заполнение уровней происходит последовательно от подгрупп с меньшим значением главного квантового числа n и большим значением l к подгруппам уровней с большим значением n и меньшим l .

Соответствующий формулированной здесь закономерности общий порядок последовательного заполнения квантовых уровней удобно представить при помощи системы ($n + l$)-групп, приведенной в табл. 2. Распределение s -, p -, d - и f -электронов в атомах, отвечающее этой последовательности, и его совпадение с экспериментальными данными показано на рис. 3. Из сравнения рис. 1 и 3 можно сделать заключение о том, насколько точнее (по сравнению с общепринятой схемой) последовательность заполнения ($n + l$)-групп отражает действительную, присущую периодической системе закономерность, обуславливающую соот-

ношение между s -, p -, d - и f -электронами в атомах как функцию атомного номера элемента.

Как видно из табл. 2, особенностью $(n + l)$ -групп уровней является их парность. Причина этого заключается в том, что максимальное значение l в каждой $(n + l)$ -группе не может быть большим, чем $n - 1$, и в то же время может

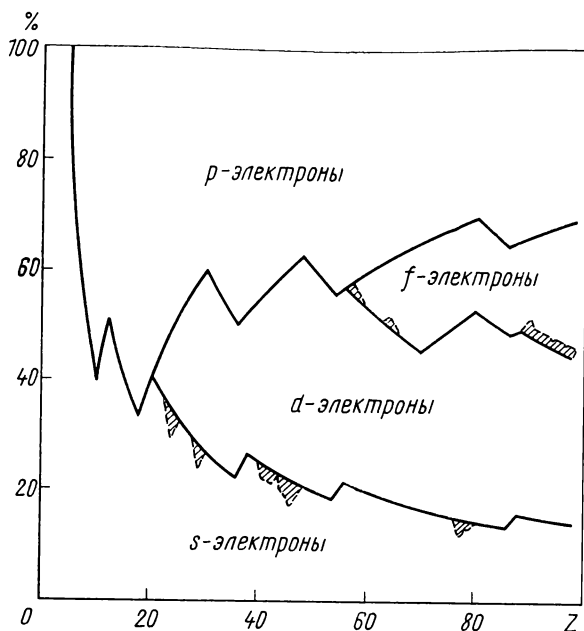


Рис. 3. Распределение электронов в атомах.

Отрезки ординаты между кривыми соответствуют распределению электронов, отвечающему последовательности заполнения $(n + l)$ -групп уровней по схеме табл. 2. Фактическое распределение электронов полностью совпадает с этой последовательностью, за исключением случаев, отмеченных штриховкой.

принимать лишь целочисленные значения. В связи с этим максимальное число электронов в пределах одной $(n + l)$ -группы определяется разными формулами для нечетных и четных значений $n + l$, составляя $\frac{1}{2}(n + l)^2$ в группах с четным значением $n + l$ и $\frac{1}{2}(n + l + 1)^2$ в группах с нечетным значением суммы $n + l$.

Таблица 2

Система $(n+l)$ -групп квантовых уровней

Сумма главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$)	Подгруппы				Максимальное число электро- нов в группе
	$l=3$	$l=2$	$l=1$	$l=0$	
1	—	—	—	$1s^2$	2
2	—	—	—	$2s^2$	2
3	—	—	$2p^6$	$3s^2$	8
4	—	—	$3p^6$	$4s^2$	8
5	—	$3d^{10}$	$4p^6$	$5s^2$	18
6	—	$4d^{10}$	$5p^6$	$6s^2$	18
7	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6p^6$	$7s^2$	32
8	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7p^6$	$8s^2$	32

На рис. 4 изображена графически зависимость максимального числа электронов $(n+l)$ -группы уровней от величины $n+l$. Она выражается соответственно двумя кривыми — одной для групп с нечетными значениями $n+l$ и другой — для групп с четными значениями $n+l$. На этом же рисунке показано число элементов в периодах системы Менделеева, причем каждый из периодов расположен на абсциссе, отвечающей значению $n+l$ той подгруппы уровней, заполнением которой заканчивается период.

Как видно из рис. 4, между числом элементов в периодах системы Менделеева и максимальным числом электронов $(n+l)$ -группы уровней существует строгая связь. Это об-

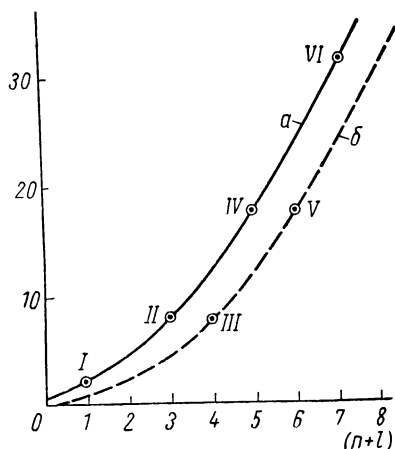


Рис. 4. Максимальное число электронов $(n+l)$ -группы уровней и число элементов в периодах системы Менделеева.

Кривая a — для максимального числа электронов $(n+l)$ -группы с нечетным значением суммы $n+l$, равного $0,5(n+l+1)^2$; b — то же для $(n+l)$ -группы с четным значением суммы $n+l$, равного $0,5(n+l)^2$. Кружками показано число элементов в периодах системы Менделеева, заканчивающихся заполнением подгруппы уровней с соответствующим значением суммы $n+l$, величина которой отложена по оси абсцисс.

условлено совершенно определенным соотношением между границами периодов и границами заполнения $(n + l)$ -групп, которое демонстрируется табл. 3. Как видно из этой таблицы, в каждом периоде системы Менделеева происходит заполнение уровней, принадлежащих не более чем двум смежным $(n + l)$ -группам, причем окончание периода непосредственно предшествует началу заполнения s -уровня каждой $(n + l)$ -группы начиная со второй. Так как вторая $(n + l)$ -группа ($n + l = 2$) не имеет ни f -, ни d -, ни p -уровней, то первый период представляет ту особенность, что он и начинается, и заканчивается заполнением уровней одной первой $(n + l)$ -группы. Все же остальные периоды начинаются заполнением s -уровня одной $(n + l)$ -группы и заканчиваются заполнением p -уровней ближайшей следующей $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$, на единицу большим). Поэтому переход к новому периоду с большим числом элементов в периодической системе происходит после завершения первого и каждого следующего нечетного (по порядковому номеру) периода.

Т а б л и ц а 3
Последовательность заполнения $(n + l)$ -групп
и периоды системы элементов Д. И. Менделеева

$n + l$	Подгруппы	Элементы (и соответствующие им значения Z)	Период
1	1s	H — He (1—2)	I
2	2s	Li — Be (3—4)	II
3	2p	B — Ne (5—10)	
4	3s	Na — Mg (11—12)	III
	3p	Al — Ar (13—18)	
5	4s	K — Ca (19—20)	IV
	3d 4p	Sc — Kr (21—36)	
6	5s	Rb — Sr (37—38)	V
	4d 5p	Y — Xe (39—54)	
7	6s	Cs — Ba (55—56)	VI
	4f 5d 6p	La — Rn (57—86)	
8	7s	Fr — Ra (87—88)	VII
	5f 6d 7p	Ac — (118) [89—(118)]	

Табл. 3 наглядно иллюстрирует эту связь между общей закономерностью последовательного заполнения $(n + l)$ -групп квантовых уровней и периодическим законом Менделеева. Более подробная таблица с указанием конфигурации каждого элемента была приведена в статье

[12], где показаны также случаи частичных отступлений от нормальной конфигурации (как s^1d^5 вместо s^2d^4 у хрома, s^1d^{10} вместо s^2d^9 у меди, серебра и золота, d^1 вместо f^1 у лантана и актиния и т. п.), отвечающие тем отклонениям в распределении электронов, которые обозначены штриховкой на рис. 3.

Следует заметить, что некоторые из таких отклонений относятся к не вполне точно выясненным конфигурациям. В ряде случаев ранее предполагавшиеся конфигурации (как, например, у редкоземельных элементов и актинидов) были пересмотрены на основе экспериментальных данных [67], причем любопытно, что этот пересмотр не увеличивает, а уменьшает число отклонений от данной здесь схемы. Не исключена возможность, что в дальнейшем число их еще уменьшится.

Однако совершенно независимо от этого можно считать твердо установленным, что последовательность заполнения квантовых уровней, сформулированная при помощи $(n + l)$ -группировки, отражает действительную, присущую периодической системе общую закономерность; размеры частичных отклонений от нормальных (с точки зрения этой закономерности) конфигураций, как это видно из рис. 3 и сопоставления его с рис. 1, во много раз меньше тех расхождений между фактической очередностью заполнения и так называемой идеализированной классической схемой, которые описывались раньше, как «аномалии» периодической системы.

Выводы

1. Предложен новый принцип группировки электронных уровней атомов, основанный на объединении в одну группу уровней с одинаковым значением суммы главного n и орбитального l квантовых чисел.

2. Показано, что применение этого принципа группировки позволяет построить рациональную систему электронных уровней атомов, отражающую действительную закономерность последовательного заполнения уровней с увеличением атомного номера элемента не только в начале периодической системы, но и на всем ее протяжении.

3. Заполнение электронных уровней с увеличением атомного номера элемента происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбиталь-

ного квантовых чисел $(n + l)$ к группам уровней с большим значением этой суммы.

4. В пределах каждой $(n + l)$ -группы заполнение уровней происходит последовательно от подгрупп с меньшим значением главного квантового числа n и большим значением l к подгруппам уровней с большим значением n и меньшим l . Заполнение уровней $(n + l)$ -группы завершается s -электронами, после чего происходит переход к заполнению уровней следующей $(n + l)$ -группы.

5. Максимальное число электронов, занимающих уровни одной $(n + l)$ -группы, возрастает с увеличением значения $n + l$ не непрерывно, а ступенями, давая последовательность: 2, 2, 8, 8, 18, 18, 32, включающую характерные для периодической системы повторения чисел 8 и 18.

6. В каждом периоде системы Менделеева происходит заполнение уровней, принадлежащих не более чем двум смежным $(n + l)$ -группам, причем границы заполнения $(n + l)$ -групп уровней и границы периодов (начиная со второго) сдвинуты всего лишь на два s -электрона, так как все периоды, заканчивающиеся заполнением p -уровней, начинаются с заполнения s -уровня предшествующей $(n + l)$ -группы.

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ ГРУППАХ И ЗАМКНУТЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЯХ [16]

Развитие знания о строении электронной оболочки атомов основывается на обширном экспериментальном материале, относящемся к широкой области физических и химических явлений. Рентгеновские и оптические спектры, магнитные свойства атомов, способность их образовывать ионы различного знака и величины заряда, а также ковалентные связи, определенным образом взаимно ориентированные в пространстве,— вот краткий перечень, характеризующий широту этой области.

Если теоретический анализ всех этих явлений в настоящее время нельзя себе представить без квантовомеханической модели атома, описывающей его электронную структуру, то вместе с тем нельзя было бы представить и развитие самой квантовомеханической теории, если бы оно не опиралось на каждом шагу на огромный фактический материал экспериментальной химии и атомной физики. Это

взаимоотношение теории и опыта очень важно иметь в виду для правильного понимания тех закономерностей, которые определяют связь между строением электронной оболочки атомов и химическими свойствами элементов. По этому поводу следует вспомнить слова Ф. Энгельса о том, что «в теоретическом естествознании нельзя конструировать связей и вносить их в факты, а надо извлекать их из фактов и, найдя, доказывать их, насколько это возможно, опытным путем» [69]. В данном случае эту мысль Энгельса уместно привести в связи с укоренившейся тенденцией построения общих представлений о строении электронной оболочки многоэлектронных атомов на основе так называемой идеализированной водородоподобной схемы, не отражающей специфики тех конкретных условий, к которым такая схема прилагается. Возникающие в результате неизбежные противоречия между идеализированной схемой и действительностью рассматриваются как *аномалии*, как более или менее случайные *нарушения* общей закономерности; в связи с этим, вместо того чтобы служить новым толчком к развитию теории и эксперимента, подобные противоречия остаются в течение длительного времени в тени или вообще игнорируются, а теоретическая идеализированная схема превращается в догму, тормозящую дальнейшее движение науки и мешающую открытию действительных реальных закономерностей.

Именно так обстоит дело с представлением об электронной группе, образующей замкнутую конфигурацию в электронной оболочке атомов, как о совокупности электронов, занимающих квантовые уровни с одинаковым главным квантовым числом. Возникшее из идеализированной водородоподобной модели атома, не учитывающей взаимодействия между электронами в электронной оболочке многоэлектронных атомов, это представление об электронной группе во множестве случаев вступает в явное противоречие с экспериментальными данными, если под электронными группами понимать объективно существующие совокупности электронов, составляющие в какой-то мере обособленные слои в электронной оболочке атомов, на существование которых указывает периодическое образование замкнутых электронных конфигураций инертных газов.

Как известно, энергия одноэлектронной системы (атом водорода и водородоподобные ионы) определяется в первом приближении значением суммы радиального n_r и орбитального l квантовых чисел, или, что то же, главным квантовым

числом n (равным $n_r + l + 1$). Это обстоятельство и служит основанием для объединения в одну группу уровней с одним значением главного квантового числа, а при построении водородоподобной модели атома — для отнесения совокупности электронов, занимающих уровни такой группы, к обособленной электронной оболочке (оболочки K , L , M , N , O и т. д.).

Однако в реальных *многоэлектронных* атомах вследствие взаимодействия между внешними электронами и экранирующими электронами атомного остатка резко возрастает зависимость энергии от значения орбитального квантового числа, характеризующего состояние периферического электрона. Идеализированное определение электронной группы как совокупности электронов, занимающих уровни с одним значением главного квантового числа, игнорирует эту специфику реальной многоэлектронной системы и приводит к ошибочным представлениям о строении электронной оболочки многоэлектронных атомов, в особенности ее периферической части.

Так, например, в тех случаях, когда в атоме остаются незаполненными f -уровни с меньшим значением главного квантового числа, а периферический электрон занимает уровень с большим значением n и меньшим l , то говорят, что в электронной оболочке такого атома остаются незаполненными места *внутренних* ее слоев. Между тем в действительности это не так. Если, например, у цезия внешний электрон из состояния $6s$ перейдет в состояние $4f$, то он займет энергетически более высокий уровень и, следовательно, в таком возбужденном состоянии атома цезия $4f$ -электрон будет не менее *внешним*, чем в состоянии $6s$. Достаточно убедительным доказательством этого является положение $4f$ -терма в спектре цезия (6934 см^{-1}) по отношению к основному $6s$ -терму (31404 см^{-1}).

По мере заполнения электронами подгруппы $4f$ в ряду редкоземельных элементов энергетические соотношения между уровнями $4f$ и $6s$ изменяются, так как $4f$ -электроны оказываются на более глубоких уровнях, чем электроны $6s$. Однако по отношению к $5s$ - и $5p$ -электронам замкнутой конфигурации (изоэлектронной оболочке ксенона) $4f$ -электроны и здесь остаются *энергетически* внешними. Например, у церия, нейтральные атомы которого в основном состоянии имеют два $6s$ -электрона и два $4f$ -электрона, четырехзарядные ионы образуются в результате отрыва $6s$ - и $4f$ -электронов,

тогда как остающийся катион сохраняет конфигурацию ксенона, включающую кроме $4s$ -, $4p$ - и $4d$ - также $5s$ - и $5p$ -электроны. Даже у иттербия, у которого завершается заполнение всех уровней с главным квантовым числом 4, в образовании трехзарядных ионов участвуют $6s$ - и один из $4f$ -электронов. Энергетически менее глубокое положение $4f$ -уровней по сравнению с $5s$ сохраняется и у ряда элементов, следующих за редкоземельными, что явствует из сопоставления соответствующих рентгеновских термов (в единицах $R = 109\,737\text{ см}^{-1}$):

Термы N_{VI} N_{VII}	Ta	W	Re	Os	Ir	Pr	Au	Hg
	1,52	1,99	2,8	3,41	4,3*	5,15	6,3*	7,8*
Терм O_I	4,99	5,19	5,96	6,18	6,6	7,29	7,29	9,2

Образование замкнутой конфигурации у аргона при заполнении уровней $3s$ и $3p$ и наличие остающихся незаполненными уровней $3d$ говорит о том, что $3s$ - и $3p$ -электроны принадлежат к одной электронной группе, а $3d$ -электроны, появляющиеся в ряду элементов, начинающихся скандием, и занимающие у этих элементов (вместе с $4s$ -электронами) положение периферических, — к другой электронной группе. Точно так же образование замкнутой конфигурации у криптона служит признаком принадлежности $4p$ -электронов к электронной группе, по отношению к которой $4d$ -электроны в ряду элементов, начинающихся иттрием (и тем более $4f$ -электроны, появляющиеся у редкоземельных элементов), занимают положение внешних, принадлежащих к другой электронной группе. Такие примеры показывают, что реальные, объективно существующие электронные группы, поскольку это относится к периферическим электронам и замкнутым конфигурациям благородных газов, не соответствуют классическому определению электронной группы как совокупности электронов, занимающих уровни с одним значением главного квантового числа.

Нахождение общей закономерности последовательного заполнения электронами квантовых уровней с увеличением атомного номера элемента [12, 13] позволяет дать новое определение совокупности квантовых уровней, заполнение которых электронами заканчивается образованием замкнутой конфигурации в электронной оболочке реальных многоэлектронных атомов.

* Звездочкой отмечены термы N_{VI} .

В табл. 1 на стр. 19 показано распределение электронов в атомах 16 элементов от гелия до радия, электронные конфигурации которых в основном состоянии не имеют не до конца заполненных подгрупп. Эта таблица, построенная в соответствии с группировкой по сумме главного и орбитального квантовых чисел, наглядно демонстрирует закономерность последовательного заполнения электронами квантовых уровней с увеличением атомного номера элемента. При этом, как видно из таблицы, образованию замкнутой конфигурации благородных газов отвечают вполне определенные ступени системы $(n + l)$ -групп и их подгрупп. Эти ступени не вполне совпадают с границами заполнения $(n + l)$ -групп, но находятся с ними в строгой связи, что дает возможность формулировать общую закономерность, определяющую образование замкнутой конфигурации в электронной оболочке атомов следующим образом: *заполнение электронами совокупности s-подгруппы одной $(n + l)$ -группы и всех, кроме s, подгрупп следующей $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$, на единицу большим) завершается образованием замкнутой электронной конфигурации благородного газа.*

В начале периодической системы это определение совпадает с классическим, так как конфигурацию гелия ($1s^2$) образуют два s-электрона первой $(n + l)$ -группы ($n + l = 1$), причем вторая $(n + l)$ -группа еще не имеет p-подгрупп. Точно так же конфигурацию неона ($2s^2 2p^6$) образуют s-электроны второй $(n + l)$ -группы и p-электроны третьей $(n + l)$ -группы. Эти две совокупности представляют оболочки K и L водородоподобной модели. Но уже начиная с аргона новое определение расходится с водородоподобной схемой, ибо конфигурацию аргона образуют s-электроны третьей $(n + l)$ -группы и p-электроны четвертой $(n + l)$ -группы ($3s^2 3p^6$); по отношению к этой конфигурации электроны 3d у элементов следующего за аргоном периода являются внешними, что соответствует участию этих электронов в образовании химических связей у элементов данного периода.

В табл. 1 на стр. 19 нет представителя актинидов, так как заполнение подгруппы 5f должно было бы заканчиваться у элемента с атомным номером 102. Следует отметить, что энергетически внешнее положение f-электронов у актинидов еще более очевидно, чем это имеет место у редкоземельных элементов, ибо 5f-электроны явно участвуют в образовании многозарядных ионов высоких степеней окисления

актинилов. Совершенно очевидно, что эта роль $5f$ -электронов говорит об их периферическом положении по отношению к замкнутой конфигурации изoeлектронной оболочке радона, тогда как по общепринятой идеализированной схеме, $5f$ -электроны у актинилов (аналогично $4f$ -электронам у редкоземельных элементов) надо бы считать внутренними, «достраивающими» незавершенную оболочку O . Таким образом, новое общее определение закономерности образования замкнутых электронных конфигураций позволяет составить более правильное представление о строении электронной оболочки реальных многоэлектронных атомов у всех тех элементов от аргона до актинилов, электронные конфигурации которых с точки зрения идеализированной водородоподобной модели, представляли собой трудно поддающиеся обозрению «аномалии».

О ЗАПОЛНЕНИИ n , l -ПОДГРУПП В ПРЕДЕЛАХ $(n + l)$ -ГРУППЫ КВАНТОВЫХ УРОВНЕЙ [70]

Последовательность заполнения электронами квантовых уровней в электронной оболочке атомов (с увеличением атомного номера элемента), определяющая строение периодической системы элементов Д. И. Менделеева, подчиняется общей закономерности, которая вскрывается при помощи группировки уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел. Формулировка этой закономерности, данная ранее автором [12, 13, 15], состоит из двух правил. Первое из них определяет последовательность заполнения $(n + l)$ -групп, т. е. совокупностей уровней, каждая из которых характеризуется одним значением $n + l$ (от групп с меньшим значением $n + l$ к группам с большим значением $n + l$); второе правило устанавливает, в какой очередности заполняются n , l -подгруппы [n , l -подгруппа — совокупность уровней с данным значением главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел] в пределах каждой $(n + l)$ -группы. Это последнее правило состоит в том, что в пределах каждой $(n + l)$ -группы сначала заполняются n , l -подгруппы с меньшим n и большим l , а затем n , l -подгруппы с большим n и меньшим l .

Анализ фактической последовательности заполнения квантовых уровней электронами с увеличением Z показывает, что эти два правила отражают действительную общую

закономерность, присущую периодической системе на всем ее протяжении, тогда как классическая теория так называемой идеальной системы элементов, рассматривающая последовательность заполнения электронных уровней при помощи группировки их по главному квантовому числу, дает удовлетворительное отражение реальной закономерности лишь на весьма ограниченном участке периодической системы — от водорода до аргона. В этом интервале оказываются одинаково справедливыми как классическая формулировка последовательности заполнения n -групп, так и приведенные выше правила заполнения $(n + l)$ -групп. Иллюстрацией этого положения может служить следующая схема:

$$\begin{array}{ccccccc}
 n = & 1 & & 2 & & & 3 \\
 & \overline{\quad} & & \overline{\quad} & & \overline{\quad} & \\
 & \overline{1s} & & \overline{2s} & & \overline{2p \ 3s} & \overline{3p} \\
 n + l = & 1 & & 2 & & 3 & 4
 \end{array}$$

Из схемы видно, что одна и та же последовательность n, l -подгрупп может быть представлена в начальной области периодической системы как рядом n -групп, так и рядом $(n + l)$ -групп. Но уже начиная с $n + l = 4$ дальнейшее совпадение этих двух рядов становится невозможным. При этом оказывается, что в области, где такое совпадение невозможно, фактическая очередность заполнения отвечает последовательности $(n + l)$ -групп, а не n -групп.

Нетрудно убедиться в том, что возможность одновременного подчинения классическому правилу последовательного заполнения n -групп и вместе с тем правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп в начале периодической системы обусловлена совершенно определенной очередностью заполнения n, l -подгрупп в пределах n -группы и определенной же очередностью заполнения n, l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы. А именно: внутри каждой n -группы заполнение n, l -подгрупп происходит от меньшего значения l к большему, в пределах же $(n + l)$ -группы, наоборот, сначала заполняются подгруппы с большим l , а затем с меньшим l . Если бы, например, в n -группе уровней со значением $n = 2$ сначала заполнялись уровни $2p$, а затем $2s$, то была бы нарушена последовательность заполнения $(n + l)$ -групп [так как подгруппа $2p$ принадлежит к группе со значением $(n + l) = 3$, а подгруппа $2s$ — к группе со значением $(n + l) = 2$]. Точно так же, если бы в пределах $(n + l)$ -группы со значением $(n + l) = 3$ сначала заполня-

лась подгруппа $3s$, а затем $2p$, то последовательность n -групп была бы невозможна уже в самом начале периодической системы.

Таким образом, второе из приведенных выше правил, определяющее очередность заполнения n , l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы, непосредственно вытекает из отмеченного выше соответствия между последовательностью заполнения $(n + l)$ -групп и n -групп, имеющего место на ограниченном участке периодической системы от водорода до аргона. Однако эта же очередность заполнения n , l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы сохраняется не только в начале периодической системы, но соблюдается и в той области, где последовательность заполнения n -групп нарушается и где возникают так называемые аномалии классической теории.

Несмотря на то что основанная на введении понятия об $(n + l)$ -группах новая формулировка общей закономерности последовательного заполнения квантовых уровней электронами чрезвычайно проста и отчетливо выявляет связь этой закономерности с реальным строением периодической системы, оказывается необходимым возвращаться к ее рассмотрению ввиду того, что привычные представления о последовательности заполнения n , l -подгрупп, установившиеся в рамках классической теории, мешают правильному пониманию действительной закономерности. Доказательством этого может служить следующий факт. В реферате [71] правило, определяющее последовательность заполнения n , l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы уровней, описано прямо противоположно тому, что имеет место в действительности: «в группе уровней с одинаковой суммой $n + l$ сначала заполняются уровни с наибольшим главным квантовым числом n , например $4s$ -электроны перед $3p$ -электронами ($n + l = 4$) или $6s$ -электроны перед $5p$ - и $4d$ -электронами ($n + l = 6$)». Ошибочность этого описания совершенно очевидна, ибо в пределах $(n + l)$ -группы уровней со значением $n + l = 4$, включающей подгруппы $3p$ и $4s$, сначала в ряду элементов от алюминия до аргона заполняются уровни $3p$, а затем у калия и кальция — подгруппа $4s$. Следующая $(n + l)$ -группа ($n + l = 5$) заполняется в ряду элементов от скандия до стронция; она включает подгруппы $3d$, $4p$ и $5s$, причем сначала (в ряду скандий — цинк) заполняются уровни $3d$, затем в ряду элементов от галлия до криптона заполняются уровни подгруппы $4p$ и у рубидия и

стронция — подгруппа 5s. Точно так же при заполнении $(n + l)$ -группы уровней со значением $n + l = 6$ в ряду элементов от иттрия до бария сначала заполняются уровни 4d (от иттрия до кадмия), затем (в ряду индий — ксенон) подгруппа 5p и у цезия и бария — подгруппа 6s.

Если расположить n, l -подгруппы квантовых уровней в порядке их последовательного заполнения с увеличением атомного номера элемента, то можно следующим образом демонстрировать общую закономерность, отчетливо выявляющуюся при помощи группировки по сумме главного и орбитального квантовых чисел и подчиняющуюся двум сформулированным выше правилам (в первой строке показаны элементы, у которых заканчивается заполнение соответствующей n, l -подгруппы и не остается не до конца занятых подгрупп с меньшим значением $n + l$),

	He	Be	Ne	Mg	Ar	Ca	Zn	Kr	Sr	Cd	Xe	Ba	
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	
$n + l =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	→
			Yb	Hg	Rn	Ra	(Eka — Yb)						
			4f	5d	6p	7s	5f ...						

Этот ряд наглядно демонстрирует как последовательность $(n + l)$ -групп, так и порядок заполнения n, l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы.

Как было указано ранее [12], от подчинения общему правилу последовательного заполнения n, l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы, встречаются лишь единичные и весьма небольшие отступления. К таким отступлениям относятся случаи появления одного 5d-электрона в основном состоянии нейтральных атомов лантана и гадолиния при наличии свободных (полностью у лантана и частично у гадолиния) уровней 4f и аналогичные же случаи появления (одного или двух) 6d-электронов у актинидов при наличии незанятых или не до конца занятых уровней 5f. Эти единичные, небольшие отступления не изменяют общей, действующей на всем протяжении реальной периодической системы элементов закономерности, согласно которой в пределах каждой $(n + l)$ -группы заполнение n, l -подгрупп происходит от подгрупп с меньшим значением главного квантового числа n к подгруппам с большим n и соответственно от подгрупп с

большим значением орбитального квантового числа l к подгруппам с меньшим l , т. е. в пределах каждой $(n + l)$ -группы сначала заполняются подгруппы уровней с меньшим главным квантовым числом, а не с большим, как это описано в реферате [71].

Следует заметить, что порядок заполнения n , l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы является проявлением специфической закономерности, присущей периодической системе элементов; она относится ко всей совокупности нейтральных атомов всех химических элементов, но атомов, находящихся в основном, невозбужденном состоянии. Если рассматривать совокупность нейтральных многоэлектронных атомов одного какого-либо элемента, находящихся в различных энергетических состояниях, включая основное состояние и ближайшие к нему возбужденные состояния, то последовательность энергетических уровней внешнего электрона сохраняет общие черты с последовательностью $(n + l)$ -групп, в которой происходит их заполнение в периодической системе. Последовательность же n , l -состояний излучающего электрона в пределах одной $(n + l)$ -группы во многих случаях не совпадает с той очередностью заполнения n , l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы, которая характерна для периодической системы — от большего l и меньшего n к меньшему l и большему n .

Наиболее резко это расхождение [17] проявляется по отношению к $(n + l)$ -группам, включающим f -уровни, так как в спектрах элементов, после которых в периодической системе начинается заполнение $4f$ - или $5f$ -подгрупп, низший f -терм, как правило, оказывается выше других термов, принадлежащих к той же $(n + l)$ -группе. Это своеобразие положения f -уровней в ряду спектральных термов, с одной стороны, и в последовательности заполнения n , l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы в периодической системе — с другой, находится в связи с перемещением f -орбит из наружных областей электронной оболочки во внутренние, теория которого была в свое время развита Ферми [72] и Гепперт — Майер [73]. Но независимо от объяснения этого перемещения то обстоятельство, что на всем протяжении периодической системы элементов справедливо сформулированное выше правило последовательного заполнения n , l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы, следует признать существенным для современной теории периодической системы элементов.

$(n + l)$ -ГРУППЫ ТЕРМОВ В СПЕКТРАХ АТОМОВ

$(n + l)$ -ГРУППЫ ТЕРМОВ В СПЕКТРАХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [17]

В качестве одного из следствий описанной ранее [12—15] закономерности последовательного, с увеличением атомного номера элемента, заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней может быть высказано следующее положение относительно присоединения электрона к однократно ионизированному атому: *электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента ($X^+ + e^- \rightarrow X$), занимает в основном состоянии уровень с наименьшим возможным для него значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.* Сформулированное таким образом правило справедливо для всех элементов с известной конфигурацией электронной оболочки; единственное исключение, по-видимому, представляет палладий, нейтральный атом которого имеет конфигурацию $4d^{10}$ при наличии незанятого уровня $5s$.

Нетрудно видеть, что это правило отражает определенную связь между закономерностью последовательного заполнения $(n + l)$ -групп уровней в электронной оболочке атомов, действующей на всем протяжении периодической системы Д. И. Менделеева, с одной стороны, и некоторыми общими свойствами спектров нейтральных атомов с одним излучающим электроном — с другой. А именно, рассматривая уровни, остающиеся не занятыми электронами оболочки у находящегося в основном состоянии однозарядного иона (X^+) как уровни спектральных термов нейтрального атома того же элемента (X), можно сказать, что *основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном — это всегда* терм с минимальным для данного спектра значением суммы квантовых чисел $n + l$* (где n — главное

* Исключение представляет палладий.

и l — орбитальные квантовые числа, характеризующие состояние излучающего электрона).

Уже одно это обстоятельство говорит о том, что в области, включающей основное и ближайшие к нему возбужденные состояния, между высотой термов в спектре нейтральных многоэлектронных атомов и суммой квантовых чисел $n + l$ излучающего электрона существует более тесная связь, чем между высотой термов и их главным квантовым числом, ибо возбужденные состояния в ряде случаев являются состояниями не только с тем же самым, но даже с меньшим (на единицу или две), чем у основного терма, значением главного квантового числа. Связь между высотой термов и суммой $(n + l)$ отражает общую специфику энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов в нейтральном многоэлектронном атоме, обусловленную взаимодействием электронов и повышением относительной роли орбитального квантового числа в определении уровня энергии по сравнению с тем, что наблюдается в одноэлектронной системе, энергия которой определяется суммой радиального n_r и орбитального l квантовых чисел и в первом приближении не зависит от их отношения.

В случае щелочных элементов это увеличение относительной роли орбитального квантового числа можно характеризовать количественно. Эффективные* квантовые числа n^* спектральных термов щелочных элементов могут быть представлены, как известно, в виде разности между главным квантовым числом n и квантовым дефектом Δ

$$n^* = n - \Delta. \quad (1)$$

Заменяя в этом выражении n на $n_r + l + 1$, где n_r — радиальное квантовое число, имеем

$$n^* = n_r + l + 1 - \Delta. \quad (2)$$

Обозначая далее через Δ_s квантовый дефект s -терма, а через Δ_l — квантовый дефект соответственно p -, d - и f -термов и полагая

$$\beta = \frac{\Delta_s - \Delta_l}{l} + 1, \quad (3)$$

* Под эффективным квантовым числом здесь подразумевается величина n^* в выражении терма $T = R/n^{*2}$, которую не следует смешивать с эффективным главным квантовым числом, применяемым для расчета энергии многоэлектронного атома по Слетеру [74] и Гомбашу [75].

преобразуем уравнение (2) в следующее:

$$n^* = n_r + \beta l + 1 - \Delta_s. \quad (4)$$

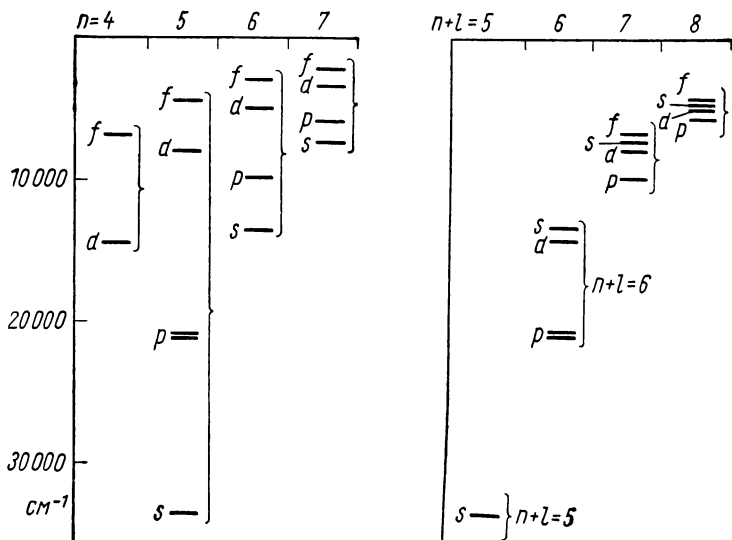
Результаты вычисления коэффициента β для p -, d - и f -термов щелочных элементов с помощью известных из спектральных данных значений Δ_s и Δ_l по уравнению (3) приведены в таблице.

Значения коэффициента β в уравнении (4)

Термы	H	Li	Na	K	Rb	Cs
p	1,00	1,37	1,49	1,46	1,48	1,46
d	1,00	1,21	1,68	2,04	1,99	1,84
f	1,00	1,14	1,46	1,74	2,06	2,37

Как показывают эти данные, значения β у многоэлектронных атомов в данной области термов, за небольшими исключениями, находятся в пределах, близких к 1,5—2,0. Среднее значение β для p -, d - и f -термов многоэлектронных атомов щелочных элементов (без лития) равно 1,76. Вырождению энергетических уровней у водорода отвечают значения $\beta = 1$ для всех термов. В этих условиях эффективное квантовое число равно главному n , следовательно, является простой функцией суммы радиального и орбитального квантовых чисел. Увеличение же коэффициента β у щелочных элементов характеризует повышение относительной роли орбитального квантового числа по сравнению с радиальным в определении уровня энергии внешнего электрона у многоэлектронных атомов. Если бы для некоторой совокупности термов значения β были точно равны 2, то в пределах такой совокупности должно было бы наблюдаться совпадение уровней с одинаковым значением $n_r + 2l$, или, другими словами, вырождение энергетических уровней, принадлежащих к одной $(n + l)$ -группе (ибо $n + l = n_r + 2l + 1$). В действительности такого совпадения уровней не наблюдается; значения β неодинаковы для p -, d - и f -термов, и $(n + l)$ -группы объединяют термы различной высоты. Однако в пределах такой группы они более близки по высоте, чем термы, объединяемые одинаковым главным квантовым числом. Этот факт на примере спектра рубидия наглядно продемонстрирован на рисунке. Низшие s -, p -, d -, f -термы и ближайшие к ним по высоте спектральные термы расположены на этом

рисунке в порядке возрастающих значений n и в порядке возрастающих значений $n + l$. Общая последовательность термов в этой области спектра многоэлектронных атомов щелочных элементов отвечает расположению термов $(n + l)$ -группами в направлении возрастающих значений $n + l$ и в этом смысле она опять-таки соответствует закономерности, определяющей очередность заполнения



Последовательность термов в спектре рубидия. Слева n -группы термов, справа — $(n + l)$ -группы термов.

$(n + l)$ -групп уровней в периодической системе. Например, последовательность ближайших к основному термов натрия, калия и рубидия такова.

Последовательность термов натрия:

$$\begin{array}{ccc} \underline{3s} & \underline{3p \ 4s} & \underline{3d \ 4p \ 5s} \\ n + l = 3 & n + l = 4 & n + l = 5 \end{array}$$

Последовательность термов калия:

$$\begin{array}{ccc} \underline{4s} & \underline{4p \ 5s \ 3d} & \underline{5p \ 4d \ 6s} \\ n + l = 4 & n + l = 5 & n + l = 6 \end{array}$$

Последовательность термов рубидия:

$$\begin{array}{ccc} \underline{5s} & \underline{5p\ 4d\ 6s} & \underline{6p\ 5d\ 7s\ 4f} \\ n+l=5 & n+l=6 & n+l=7 \end{array}.$$

Аналогичное же расположение близких к основному термов $(n+l)$ -группами, кроме спектров щелочных элементов, характерно также для спектров нейтральных многоэлектронных атомов многих других элементов.

Последовательность термов в спектре натрия не только в отношении чередования $(n+l)$ -групп, но и подгрупп в пределах каждой $(n+l)$ -группы полностью совпадает с очередностью их заполнения в ряду элементов, занимающих в периодической системе места от натрия до стронция (т. е. на протяжении двух периодов). Такой полноты параллелизма между очередностью заполнения уровней электронами и последовательностью термов в спектрах других щелочных элементов, стоящих в начале соответствующих периодов, нет; например, в ряду элементов, следующих в периодической системе за калием, в группе уровней с $n+l=5$ уровни $3d$ заполняются раньше $4p$ и $5s$, так же как у элементов, следующих за рубидием, в группе уровней с $n+l=6$ уровни $4d$ заполняются раньше уровней $5p$, что не совпадает с последовательностью соответствующих термов в спектрах калия и рубидия. Однако эти расхождения ограничиваются в данном случае лишь перестановкой подгрупп уровней внутри $(n+l)$ -группы и не затрагивают, как это видно, например, из рисунка, относительного положения $(n+l)$ -групп в целом. Случай более значительного расхождения между последовательностью термов в спектре щелочного элемента и порядком заполнения уровней в ряду следующих за ним элементов встречается у цезия. В ряду элементов от лантана до радия происходит заполнение группы уровней с $n+l=7$, причем сначала заполняются уровни $4f$ и $5d$, а затем $6p$ и $7s$, тогда как в спектре цезия ближайшие к основному термы располагаются в последовательности

$$\begin{array}{cccc} \underline{6s} & \underline{6p\ 5d\ 7s} & \underline{7p\ 6d\ 8s} & \underline{4f} \\ n+l=6 & n+l=7 & n+l=8 & n+l=7 \end{array}.$$

Надо заметить, что и в данном случае ближайшие к основному термы в общем располагаются последовательными

$(n + l)$ -группами, причем строгость этой закономерности нарушается в спектре цезия лишь более высоким положением f -терма. Что же касается очередности заполнения уровней с увеличением атомного номера элемента, то при всех подобного рода расхождениях соблюдается правило, согласно которому [12] в пределах каждой $(n + l)$ -группы уровней сначала заполняются электронами подгруппы с большим l и меньшим n , а затем подгруппы уровней с меньшим l и большим n . Следовательно, это общее правило вернее отражает присущую периодической системе закономерность заполнения квантовых уровней электронами, чем о ней можно было бы судить по аналогии с последовательностью термов в спектре ближайшего щелочного элемента.

Таким образом, при помощи $(n + l)$ -группировки уровней не только конкретизируются общие черты единства закономерности заполнения электронами квантовых уровней в периодической системе и последовательности близких к основному термов в спектрах многоэлектронных атомов, но и отчетливо выявляются специфические особенности, характерные, с одной стороны, для системы электронных конфигураций атомов всех элементов в их основном состоянии и, с другой стороны, типичные для спектров отдельных элементов (или группы элементов) соотношения между различными энергетическими состояниями нейтральных многоэлектронных атомов в области, включающей основное и более или менее близкие к основному возбужденные состояния.

О СВЯЗИ МЕЖДУ ЗАПОЛНЕНИЕМ КВАНТОВЫХ УРОВНЕЙ ЭЛЕКТРОНАМИ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ТЕРМОВ В СПЕКТРАХ [18]

Одним из следствий закономерности последовательного (с увеличением Z) заполнения электронами $(n + l)$ -групп уровней [12—15], связывающих ее с учением об атомных спектрах, является следующее общее правило относительно присоединения электрона к однократно ионизированному атому: электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному положительно заряженному атому любого элемента, занимает в основном состоянии уровень с минимальным, возможным для него без нарушения запрета Паули

значением суммы главного и орбитального квантовых чисел*.

Из этого правила далее следует, что спектральные термы, отвечающие возбужденным состояниям нейтральных атомов с одним излучающим электроном, не могут быть термами с меньшим, чем у основного терма, значением $n + l$ или, другими словами, что основной терм в спектре нейтральных атомов с одним излучающим электроном должен быть термом с минимальным для данного спектра значением $n + l$ (где n — главное и l — орбитальное квантовые числа излучающего электрона).

Таково общее соотношение между квантовыми характеристиками основного терма и других термов в спектрах нейтральных атомов с одним излучающим электроном, вытекающее из присущей реальной периодической системе элементов закономерности последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней. Но этим общим соотношением не ограничивается взаимосвязь между закономерностью последовательного заполнения уровней электронами и строением спектров многоэлектронных атомов. Так, было установлено, что в периодической системе в начале каждого периода у щелочного и щелочноземельного элементов заполнением s -уровня завершается заполнение определенной $(n + l)$ -группы уровней, после чего происходит переход к заполнению уровней следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим. Отсюда можно заключить, что в спектре нейтральных атомов с s -конфигурацией излучающего электрона в невозбужденном состоянии основной s -терм должен быть не только термом с минимальным значением $n + l$, но вместе с тем и представителем единственной n, l -подгруппы термов, удовлетворяющей условию минимума $n + l$ (так как все остальные подгруппы уровней с тем же значением $n + l$, если они вообще существуют для данного $n + l$, оказываются заполненными электронами оболочки атомного остатка). Следовательно, всякое возбуждение, связанное с переходом излучающего электрона с основного на другой, менее глубокий уровень, отличающийся от основного квантовыми числами l, n или n и l , означает у таких элементов переход к терму с большим, чем у основного терма, значением $n + l$.

* Единственное отступление от этого правила среди элементов с известной конфигурацией электронной оболочки встречается у палладия.

Так как в ряде случаев у многоэлектронных атомов близкие к основному возбужденные состояния являются состояниями не только с тем же самым, но даже меньшим, чем у основного терма, значением главного квантового числа, то из сказанного выше можно прийти к заключению, что у многоэлектронных атомов в области состояний, включающих основное и близкие к основному возбужденные состояния, между высотой терма и суммой главного и орбитального квантовых чисел должна существовать более тесная корреляция, чем между высотой терма и главным квантовым числом излучающего электрона.

Наглядное представление об этом различии в характере связи между уровнем энергии и главным квантовым числом или же суммой $n + l$ излучающего электрона в данной области состояний многоэлектронных атомов дает сопоставление эффективных квантовых чисел низших s -, p -, d - и f -термов щелочных элементов с главным квантовым числом и суммой $n + l$ тех же термов, показанное на рис. 1 стр. 50.

Коэффициент корреляции между эффективными квантовыми числами и суммой $n + l$ низших s -, p -, d - и f -термов имеет положительные значения, близкие к единице у большинства щелочных элементов. В то же время коэффициент корреляции между эффективными квантовыми числами и главным квантовым числом тех же термов имеет положительные значения только у лития и натрия. Корреляция между эффективным и главным квантовым числом низших s -, p -, d - и f -термов у калия отсутствует, а у рубидия и цезия она становится отрицательной (таблица).

Коэффициент корреляции между эффективным квантовым числом низших s -, p -, d - и f -термов щелочных элементов и главным квантовым числом n и между эффективным квантовым числом и суммой главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) тех же термов

Корреляция	Li	Na	K	Rb	Cs
Между n^* и n	+0,90	+0,84	-0,09	-0,82	-0,94
Между n^* и $n+l$	+0,98	+0,99	+0,96	+0,95	+0,60

Так как эффективные квантовые числа связаны функционально с уровнем энергии (они пропорциональны $T^{-1/2}$), то существование более тесной коррелятивной связи между n^* и $n + l$, чем между n^* и n , обуславливает тот факт, что

совокупности спектральных термов, объединяемых одним значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, в области состояний, не весьма далеких от основного, образуют компактные группы более близких между собой по высоте термов, чем группы термов с одинаковым значением главного квантового числа.

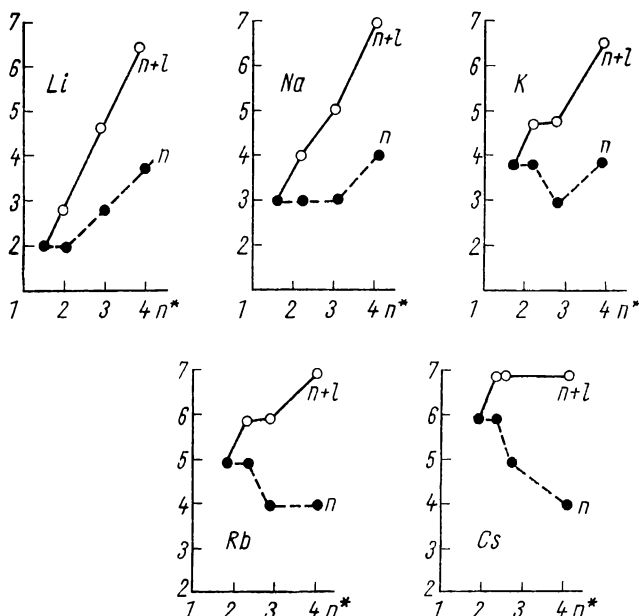


Рис. 1. Эффективные квантовые числа (n^*) низших s -, p -, d - и f -термов щелочных элементов и соответствующие им значения n и $n+l$.

По оси ординат — главное квантовое число (n) и сумма главного и орбитального квантовых чисел ($n+l$) тех же термов.

Существование таких компактных групп спектральных термов, а следовательно, и совокупностей энергетически близких состояний, как и общая закономерность последовательного заполнения электронами квантовых уровней, выявляемая с помощью $(n+l)$ -группировки, объясняется увеличением относительной роли орбитального момента в определении уровня энергии многоэлектронного атома в результате взаимодействия внешнего электрона с экранирующими электронами атомного остатка.

Для щелочных элементов это увеличение относительной роли орбитального момента и орбитального квантового числа по сравнению с радиальным количественно характеризуется величиной коэффициента β , рассчитанного на основе спектральных данных по формуле

$$\beta = \frac{\Delta_s - \Delta_l}{l} + 1, \quad (1)$$

где Δ_l — квантовый дефект соответствующего p -, d -, f -терма, Δ_s — квантовый дефект s -терма и l — орбитальное квантовое число. Эффективные квантовые числа спектральных термов щелочных элементов могут быть выражены с помощью этого коэффициента в виде следующей функции от радиального n_r и орбитального l квантовых чисел

$$n^* = n_r + \beta l + 1 - \Delta_s. \quad (2)$$

Значения коэффициента β , рассчитанные по формуле (1) для p -, d - и f -термов щелочных элементов, за небольшими исключениями, находятся в пределах, близких к 1,5—2,0 (таблица на стр. 44). Среднее значение β для p -, d - и f -термов многоэлектронных атомов щелочных элементов (без лития) равно 1,76.

Если бы значения β были равны 2, то эффективные квантовые числа находились бы в строго линейной зависимости от суммы $n_r + 2l$, а следовательно, и от суммы $n + l$ (ибо $n + l = n_r + 2l + 1$). Отклонения действительных значений β от двух нарушают эту зависимость, однако корреляция между n^* и $(n + l)$ более явно выражена, чем между n^* и n не только для самых низших, ближайших к основному термов, но и в более широкой их области. На рис. 2 и 3 показано соотношение между n^* и n и между n^* и $(n + l)$ спектральных термов калия и рубидия.

Как видно из этих рисунков, $(n + l)$ -группы спектральных термов в области относительно невысоких степеней возбуждения характеризуются значительно меньшим диапазоном значений n^* , чем группы состояний, объединенных одним и тем же главным квантовым числом. Следовательно, $(n + l)$ -группы уровней в этой области состояний объединяют спектральные термы, более близкие энергетически, чем группы уровней с одним значением n . Другими словами, высота терма, характеризующаяся в данном случае значением n^* , изменяется более закономерно с увеличением $n + l$, чем с увеличением n .

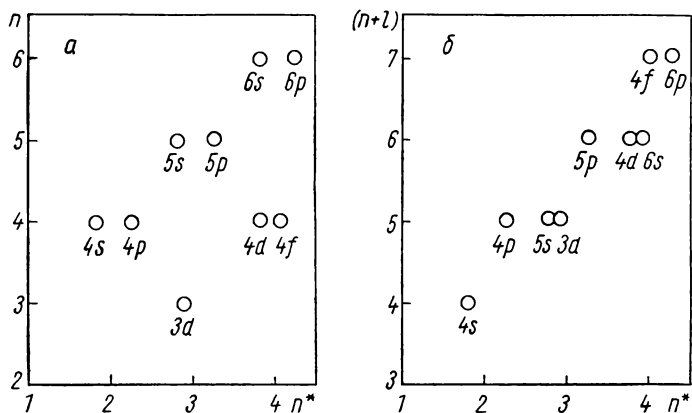


Рис. 2. Корреляция между эффективными квантовыми числами (n^*) спектральных термов калия и главным квантовым числом n (а) или суммой главного и орбитального квантовых чисел $n + l$ тех же термов (б) в области состояний, близких к основному.

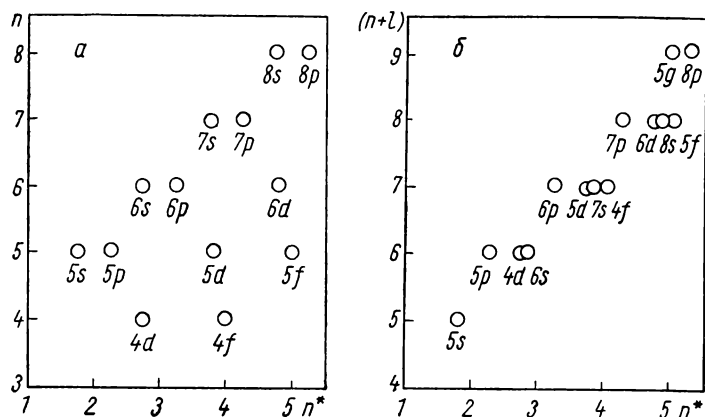


Рис. 3. Корреляция между эффективными квантовыми числами (n^*) спектральных термов рубидия и главным квантовым числом n (а) или суммой главного и орбитального квантовых чисел $n + l$ тех же термов (б) в области состояний, близких к основному.

Таким образом, последовательность близких к основному спектральных термов щелочных элементов находится в соответствии с установленной ранее общей закономерностью последовательного (с увеличением атомного номера элемента) заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней. Это соответствие относится главным образом к правилу, определяющему переход от заполнения уровней одной $(n + l)$ -группы к следующей $(n + l)$ -группе уровней. Что касается очередности заполнения уровней в пределах каждой $(n + l)$ -группы, то она не всегда совпадает с порядком, в котором располагаются эффективные квантовые числа спектральных термов ближайшего щелочного элемента. Примером параллелизма и в этом отношении могут служить низшие и ближайшие к ним s -, p - и d -термы натрия, с одной стороны, и последовательность заполнения уровней у элементов, следующих в периодической системе за натрием, — с другой. Если расположить термы натрия в порядке возрастания эффективных квантовых чисел, то они образуют ряд $3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s$; в этом же порядке происходит заполнение уровней в ряду элементов от натрия до стронция. Но подобного рода параллелизм отсутствует, если рассматривать порядок термов у калия и последовательность заполнения уровней в пределах одной $(n + l)$ -группы у элементов, следующих за калием ($3d$ -терм у калия выше $4p$ -терма, тогда как в ряду элементов, следующих за калием и кальцием, сначала заполняются уровни $3d$, а затем $4p$). Аналогичное расхождение имеет место у рубидия и следующих за ним элементов, а также у цезия. Эффективные квантовые числа низших s -, p -, d - и f -термов цезия возрастают в направлении $6s$ $6p$ $5d$ $4f$, тогда как в ряду элементов, следующих в периодической системе за цезием и барием, сначала заполняются уровни $4f$ и $5d$, и лишь после этого уровни $6p$. Этот порядок соответствует правилу, определяющему последовательность заполнения в пределах каждой $(n + l)$ -группы, согласно которому в пределах такой группы сначала заполняются состояния с меньшим n и большим l , а затем с большим n и меньшим l .

Установление общей закономерности последовательного заполнения электронами квантовых уровней в электронной оболочке атомов на всем протяжении периодической системы Д. И. Менделеева и связи этой закономерности с последовательностью спектральных термов, отражающей специфику энергетических соотношений между уровнями

периферических электронов у многоэлектронных атомов, дает основание считать, что существующие представления о строении электронной оболочки многоэлектронных атомов, базирующиеся на так называемой идеализированной водородоподобной модели, должны быть подвергнуты пересмотру в той части, которая касается наиболее важных для химии вопросов строения периферической части электронной оболочки атомов, находящихся в основном и близких к основному возбужденных состояниях. Этот пересмотр должен привести к отказу от вытекающего из идеализированной водородоподобной модели атома представления о том, что главное квантовое число однозначно определяет внутреннее или внешнее положение электрона, как от ошибочного и противоречащего реальным энергетическим соотношениям между квантовыми уровнями периферических электронов многоэлектронного атома.

К ВОПРОСУ О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ТЕРМОВ В СПЕКТРАХ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ [19]

В основе строения периодической системы элементов лежит определенная последовательность, в которой происходит заполнение электронами квантовых уровней с увеличением атомного номера элемента. При рассмотрении этой последовательности и формулировке соответствующей закономерности принимаются во внимание электронные конфигурации атомов всех элементов в их основном, невозбужденном состоянии. Однако эта закономерность, присущая периодической системе в целом, тесно связана с энергетической последовательностью различных состояний атомов каждого отдельного элемента (включая основное и более или менее близкие к основному возбужденные состояния), т. е. со свойствами атомных спектров. Поэтому в связи с установлением общей (для всей периодической системы элементов на всем ее протяжении) закономерности последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней [12—15] возникает вопрос о взаимоотношении между этой закономерностью и последовательностью термов в спектрах многоэлектронных атомов.

До последнего времени при рассмотрении зависимости между квантовыми характеристиками электронных уровней и очередностью их заполнения с увеличением атомного но-

мера элемента было принято считать нормальным такой порядок заполнения, который совпадает с последовательностью термов в спектре водорода. Именно эта идея водородоподобности (и соответствующий ей порядок относительного расположения глубоких рентгеновских уровней), собственно, и приводит к группировке уровней по главному квантовому числу и к представлению о том, что слоям электронной оболочки отвечают совокупности уровней с одинаковым главным квантовым числом. Сравнение же фактической очередности заполнения уровней электронами с последовательностью термов в спектрах многоэлектронных атомов [76, 77] привлекалось по существу лишь в целях пояснения так называемых аномалий, отступлений от «нормального» порядка заполнения. Таким образом, водородоподобная модель рассматривалась как некоторый идеальный образец, отражающий нормальное строение электронной оболочки и нормальную последовательность заполнения ее уровней. Отсюда возникла теория так называемой «идеальной системы элементов» [78], соответствующей «идеальному порядку заполнения слоев и подгрупп» [63], а вместе с тем и представление о «неправильностях строения» реальной периодической системы элементов. В связи с этим дальнейшая задача теории сводилась к объяснению «аномалий в строении системы» [79].

Автором настоящей работы было показано [12—15], что реальная закономерность последовательного заполнения электронами квантовых уровней, обуславливающая действительное строение периодической системы элементов Менделеева на всем ее протяжении, может быть сформулирована при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел следующим образом*: с увеличением атомного номера элемента заполнение квантовых уровней электронами происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к

* При описании таблицы с расположением элементов, при котором периоды оканчиваются щелочноземельным элементом [4], отмечалось, что номер периода в такой таблице связан с максимальным значением суммы квантовых чисел n и l (причем для нахождения этого максимального значения предлагалось вычислять сумму n и l отдельно для каждого электрона в атоме), но не была сформулирована закономерность, определяющая последовательность заполнения электронных уровней с увеличением Z . Позднее таблица элементов с указанием величины $n + l$ была опубликована в работе [47].

группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам уровней с большим n и меньшим l .

Для того чтобы сопоставить эту закономерность с последовательностью спектральных термов, удобно прежде всего дать ей несколько иную формулировку, хотя и являющуюся следствием только что приведенной, но имеющую в то же время более общий вид. А именно, рассматривая случай присоединения электрона к однократно ионизированному атому ($X^+ + e^- \rightarrow X$) и принимая во внимание очередность заполнения $(n + l)$ -групп, нетрудно убедиться в том, что она может соблюдаться только в том случае, если электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента, занимает в основном состоянии уровень с минимальным возможным для него без нарушения запрета Паули значением суммы главного и орбитального квантовых чисел [17].

Единственное несомненное отступление от этого правила имеет место у палладия, нейтральный атом которого в основном состоянии имеет конфигурацию $4d^{10}$, а не $4d^8 5s^2$. Следует заметить, что высказанное выше правило справедливо независимо от того, какой уровень из числа занятых электронами в оболочке нейтрального атома освобождается при ионизации в процессе $X \rightarrow X^+ + e^-$. В данном случае важно то, что этот уровень среди не занятых электронами в оболочке иона X^+ всегда оказывается уровнем с минимальным значением $n + l$.

На рис. 1 изображена система n, l -подгрупп, расположенных по возрастающим значениям n (снизу вверх) и по возрастающим значениям $n + l$ (слева направо). На примере двух элементов Sr и Hg линиями AB и CD показана граница между подгруппами, заполненными электронами в основном состоянии нейтрального атома, и подгруппами, остающимися свободными, место в одной из которых внешний излучающий электрон может занять при переходе в возбужденное состояние*. Влево от линии AB расположены подгруппы уровней, заполненные электронами в оболочке

* Мы ограничиваемся здесь и в последующем изложении рассмотрением таких возбужденных состояний нейтрального атома, которые отличаются от основного состоянием только одного из электронов (излучающего электрона); поэтому при обозначении термов указываются главное и орбитальное квантовые числа одного (излучающего) электрона.

нейтрального атома стронция (в основном состоянии), а вправо от нее — уровни, остающиеся у Sr свободными. Из этой схемы видно, что какой бы уровень ни освободился в процессе $\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{++} + e^-$ среди совокупности уровней, не занятых электронами в оболочке однократно ионизированного атома стронция (Sr^+), освободившийся уровень всегда окажется

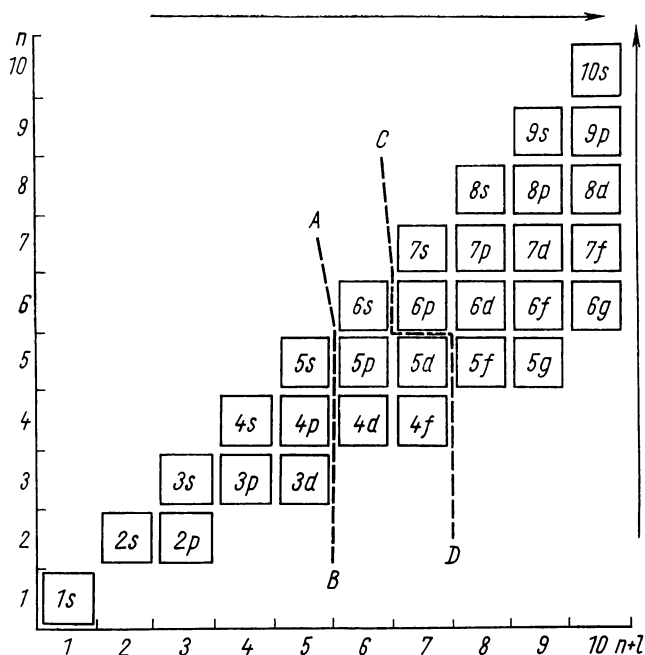


Рис. 1. Схема, показывающая соотношение между последовательностью водородных термов, очередностью заполнения квантовых уровней в электронной оболочке и последовательностью близких к основному термов в спектрах многоэлектронных атомов.

уровнем с минимальным значением $n + l$. Второй пример представлен на рис. 1 линией CD , отделяющей уровни, занятые электронами в оболочке нейтрального атома ртути (влево от CD) в его основном состоянии. И в данном случае какой бы из уровней, занятых электронами, ни освободился при ионизации ($\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^+ + e^-$), среди совокупности уровней, не занятых в оболочке Hg^+ , он окажется уровнем с наименьшим значением $n + l$.

Из схемы на рис. 1 видно, что аналогичное утверждение по отношению к главному квантовому числу уровня, освобождающегося в процессе $X \rightarrow X^+ + e^-$, было бы неправильным: так, уровень $5s$, освобождающийся при ионизации $Sr \rightarrow Sr^+ + e^-$ среди уровней, не занятых в оболочке Sr^+ , не является уровнем с минимальным главным квантовым числом. Так же и уровень $6s$, освобождающийся при ионизации атома ртути ($Hg \rightarrow Hg^+ + e^-$), среди уровней, не занятых в оболочке Hg^+ , не принадлежит к подгруппе с наименьшим главным квантовым числом.

В соответствии с закономерностью последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп [12—15] с увеличением атомного номера элемента уровни, представленные на рис. 1, заполняются в очередности, отвечающей направлению, показанному горизонтальной стрелкой (т. е. слева направо); заполнение $(n + l)$ -группы уровней с новым, большим значением $n + l$ начинается в периодической системе только после того, как заполнены все уровни, лежащие на рис. 1 влево от группы уровней с данным значением $n + l$. Все же подгруппы, расположенные вправо от нее, т. е. от вновь начатой заполнения $(n + l)$ -группы, принадлежат в основном состоянии нейтрального атома к числу незанятых. Так как эта последняя совокупность свободных уровней вместе с уровнем, занимаемым «излучающим» электроном в основном состоянии нейтрального атома, охватывает собой все разнообразие спектральных термов, то соотношение между основным и другими спектральными термами нейтрального атома можно сформулировать следующим образом [17]: основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном — это всегда* терм с минимальным для данного спектра значением $n + l$ (где n — главное и l — орбитальное квантовые числа, характеризующие состояние излучающего электрона).

Данное положение, собственно, и определяет взаимосвязь между закономерностью последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп уровней, а следовательно, и реальным строением периодической системы элементов, с одной стороны, и общими свойствами спектров нейтральных атомов — с другой.

У атома водорода и водородоподобных ионов излучающий электрон в основном состоянии занимает уровень $1s$ и в

* Кроме отмеченного выше исключения у Pd.

возбужденных — любой из уровней, расположенных на рис. 1 вправо и вверх от него. Так как уровень энергии одноэлектронной системы определяется в первом приближении главным квантовым числом, то последовательность водородных термов отвечает направлению, обозначенному на рис. 1 вертикальной стрелкой справа. У многоэлектронных атомов по мере увеличения числа экранирующих электронов соотношение между расположением основного терма и совокупности термов, отвечающих возбужденным состояниям, изменяется: основной терм занимает в этом случае (по отношению к незанятым уровням) на схеме рис. 1 крайнее положение слева, а термы, отвечающие возбужденным состояниям, располагаются вправо от основного. Соответственно изменяется и общее направление последовательности термов в области, включающей основной и некоторую совокупность ближайших к основному термов: они располагаются в последовательности, показанной на рис. 1 горизонтальной стрелкой вверху, т. е. от меньшего значения $n + l$ к большему.

Это общее изменение в направлении последовательного расположения термов приводит к тому, что уровни излучающего электрона, характеризующиеся одним и тем же главным квантовым числом, в спектрах многоэлектронных атомов во многих случаях располагаются на далеком расстоянии (по уровню энергии) один от другого. При этом группы таких термов многократно перекрываются*. Такое перекрывание иллюстрируют примеры, приведенные в табл. 1. Для каждого элемента указана совокупность термов с одним значением главного квантового числа, включающая основной терм, и уровни энергии, в пределах которых располагаются представленные в этой совокупности термы. Рядом, в крайней справа графе таблицы, перечислены термы с другим главным квантовым числом, но значения которых находятся в пределах того же интервала уровней энергии. Например, в спектре калия термы $4s$, $4p$, $4d$ и $4f$ имеют значения от 35 009 до 6881 $см^{-1}$. В этом же

* Под перекрыванием n -групп термов здесь подразумевается не совпадение отдельных термов, а расположение в одном и том же интервале уровней энергии термов, принадлежащих к группам термов с разным n . Так же и по отношению к $(n + l)$ -группам термов слово «перекрывание» употребляется ниже в тексте для описания таких случаев, когда в одном и том же энергетическом интервале располагаются термы с разным значением $n + l$.

интервале находятся термы $3d$, $5s$, $5p$, и $6s$. В этом смысле мы говорим о перекрывании n -групп. Еще в большей степени перекрывание n -групп термов наблюдается в спектрах ряда других элементов, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

n -Группы термов в спектрах многоэлектронных атомов и их перекрывание

Элемент	n -Группа термов, включающая основной терм	Граничные значения термов данной n -группы, см ⁻¹	Термы (принадлежащие к другим n -группам), значения которых находятся в том же интервале уровней энергии
Na	3s 3p 3d	12276—41449	4s
Mg	3s 3p 3d	13707—61672	4s 4p
K	4s 4p 4d 4f	6881—35009	3d 5s 5p 6s
Ca	4s 4p 4d 4f	6961—49304	3d 5s 5p 6s 6p
Cu	4s 4p 4d 4f	6878—62308	5s 5p 5d 6s 6p
Zn	4s 4p 4d 4f	6931—75766	5s 5p 5d 6s 6p
Rb	5s 5p 5d 5f...	4418—33689	4d 4f 6s 6p 6d 7s 7p 8s
Sr	5s 5p 5d 5f...	4417—45925	4d 4f 6s 6p 6d 7s 7p 8s 8p
Ag	5s 5p 5d 5f...	4397—61106	4f 6s 6p 6d 7s 7p 7d 8s 8p
Cd	5s 5p 5d 5f...	4445—72538	4f 6s 6p 6d 7s 7p 7d 8s 8p
Cs	6s 6p 6d 6f...	3046—31404	4f 5d 5f 7s 7p 7d 8s 8p 8d 9s 9p
Ba	6s 6p 6d 6f...	3213—42029	4f 5d 5f 7s 7p 7d 8s 8p 8d 9s 9p 9d
Au	6s 6p 6d 6f 6g...	(3065)*— 74410	5f 7s 7p 7d 8s 8p 8d 9s 9p 10s
Hg	6s 6p 6d 6f 6g...	(3077)*— 84178	5f 7s 7p 7d 8s 8p 8d 9s 9p 10s

* В скобках показана вероятная высота $6g$ -терма в предположении, что квантовый дефект g -термов в спектрах Au и Hg на единицу меньше квантового дефекта f -термов [79—81].

Совершенно другую картину гораздо более строгой последовательности термов в спектрах многоэлектронных атомов в области, близкой к основному состоянию, дает расположение термов, объединенных в группы с общим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

В табл. 2 для тех же элементов, что и в табл. 1, показана последовательность термов в направлении возрастающих значений $n + l$.

Заметим, что основной терм в спектрах элементов с s -конфигурацией излучающего электрона в основном состоянии представляет единственную подгруппу уровней

Т а б л и ц а 2

($n+l$)-Группы спектральных термов многоэлектронных атомов

Элемент	$n+l$	($n+l$)-Группы термов	Основной терм и граничные значения термов, ближайших к основному терму ($n+l$)-групп, $см^{-1}$	Термы (принадлежащие к другим ($n+l$)-группам), значения которых находятся в том же интервале уровней энергии
Na	3	3s	41449	—
	4	3p 4s	15707—24493	Нет
	5	3d 4p 5s	8248—12276	Нет
Mg	3	3s	61672	—
	4	3p 4s	18166—39818	Нет
	5	3d 4p 5s	9112—15266	Нет
K	4	4s	35009	—
	5	3p 4p 5s	13472—22023	Нет
	6	4d 5p 6s	7558—10307	Нет
Ca	4	4s	49304	—
	5	3d 4p 5s	15988—34146	Нет
	6	4d 5p 6s	7518—12752	6p
Cu	4	4s	62308	—
	5	4p 5s	19171—31772	Нет
	6	4d 5p 6s	9459—12952	Нет
Zn	4	4s	75766	—
	5	4p 5s	19978—43455	Нет
	6	4d 5p 6s	9729—14519	Нет
Rb	5	5s	33689	—
	6	4d 5p 6s	13557—21110	Нет
	7	4f 5d 6p 7s	6897—9974	Нет
Sr	5	5s	45925	—
	6	4f 5p 6s	15345—31619	Нет
	7	4f 5d 6p 7s	6397—12409	7p
Ag	5	5s	61106	—
	6	5p 6s	18550—31554	Нет
	7	4f 5d 6p 7s	6901—12809	6d 7p
Cd	5	5s	72538	—
	6	5p 6s	19229—42424	Нет
	7	4f 5d 6p 7s	6957—14147	6d 7p
Cs	6	6s	31404	—
	7	4f 5d 6p 7s	6934—20266	6d 7p 8s
	8	5f 6d 7p 8s	4432—9639	4f 7d 8p 9s

Продолжение табл. 2

Эле- мент	$n+l$	$(n+l)$ -Группы термов	Основной терм и граничные значения термов, ближайших к основному терму $(n+l)$ -групп, $см^{-1}$	Термы (принадлежа- щие к другим $(n+l)$ - группам), значения которых находятся в том же интервале уровней энергии
Ba	6	6s	42029	—
	7	4f 5d 6p 7s	7426—32995	6d 7p 8s
	8	5f 6d 7p 8s	4634—13800	4f 7d 8p 9s
Au	6	6s	74410	—
	7	6p 7s	19925—37051	Нет
	8	5f 6d 7p 8s	6920—14377	7d 8p
Hg	6	6s	84178	—
	7	6p 7s	20253—46536	Нет
	8	5f 6d 7p 8s	6937—14664	7d 8p

из числа незанятых (в оболочке X^+) подгрупп, имеющую минимальное значение $n + l$.

Совокупность ближайших к основному состояний излучающего электрона в этом случае представляет $(n + l)$ -группу со значением $n + l$, на единицу большим, чем у основного. У большинства элементов термы такой группы располагаются в интервале, который не перекрывается термами других $(n + l)$ -групп. Следующая $(n + l)$ -группа термов также у многих элементов образует более или менее компактную совокупность, не перекрывающуюся или незначительно перекрывающуюся с термами других $(n + l)$ -групп (см. рис. 2 на стр. 63 и рисунок на стр. 45).

Среди элементов, включенных в табл. 1 и 2, наиболее сильное перекрывание между $(n + l)$ -группами термов наблюдается у цезия и бария. Рассмотрение данного случая показывает, что это перекрывание обязано более высокому положению f -термов в соответствующих $(n + l)$ -группах. А именно, $4f$ -терм ($n + l = 7$) оказывается выше $6d$ -, $7p$ -, $8s$ -термов ($n + l = 8$), а $5f$ -терм выше $7d$, $8p$ и $9s$. Но и в этих случаях перекрывание $(n + l)$ -групп термов гораздо меньше перекрывания n -групп, так как в пределах интервала, в котором располагаются у цезия и бария термы с главным квантовым числом 6, находятся одновременно термы с главным квантовым числом, равным 4, 5, 7, 8 и 9; перекрывание же близких к основному

$(n + l)$ -групп термов в спектре цезия (и бария) ограничивается тем, что лишь один из уровней низшей $(n + l)$ -группы перекрывается с уровнями только одной смежной с ней высшей $(n + l)$ -группы. В связи с этим общее направление последовательного расположения термов от меньшего значения $n + l$ к большему у цезия и бария сохраняется таким же, как и у других приведенных в табл. 2 элементов.

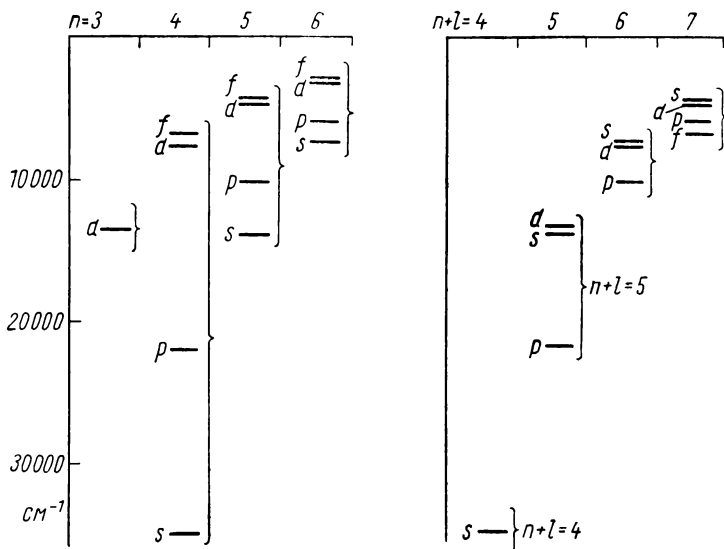


Рис. 2. Схема энергетических уровней калия.
Слева n -группы термов, справа $(n + l)$ -группы термов.

О том, что даже в случае такого перекрывания, как у цезия, все же наблюдается значительно более тесная связь между уровнем энергии и суммой $n + l$, чем между уровнем энергии и главным квантовым числом излучающего электрона, дает наглядное представление рис. 3, на котором по оси абсцисс отложены в одном случае значения n , в другом $n + l$, а по оси ординат — термы цезия. На рис. 1 (стр. 45), 2 и 4 (стр. 64) аналогичное сопоставление дано для спектров рубидия, калия и ртути. Все эти примеры отчетливо иллюстрируют закономерность, характерную для общей последовательности термов в спектрах многоэлектронных атомов, выявляемую при помощи группировки термов

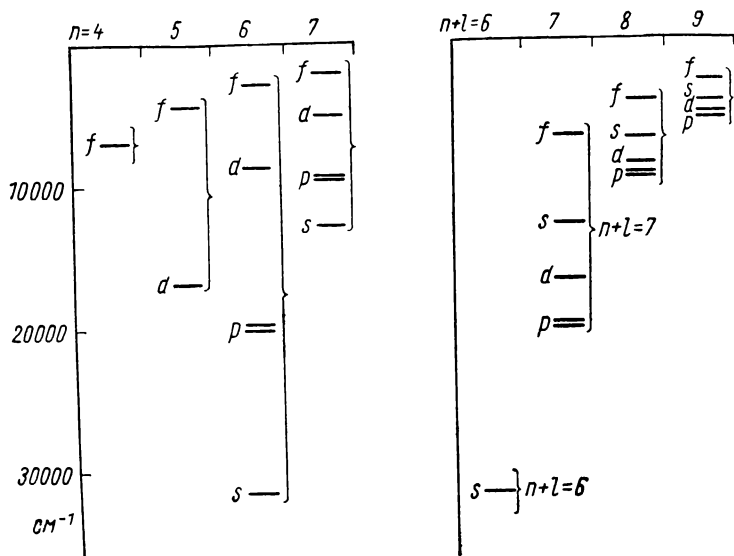


Рис. 3. Схема энергетических уровней цезия.
Слева n -группы термов, справа $(n+l)$ -группы термов.

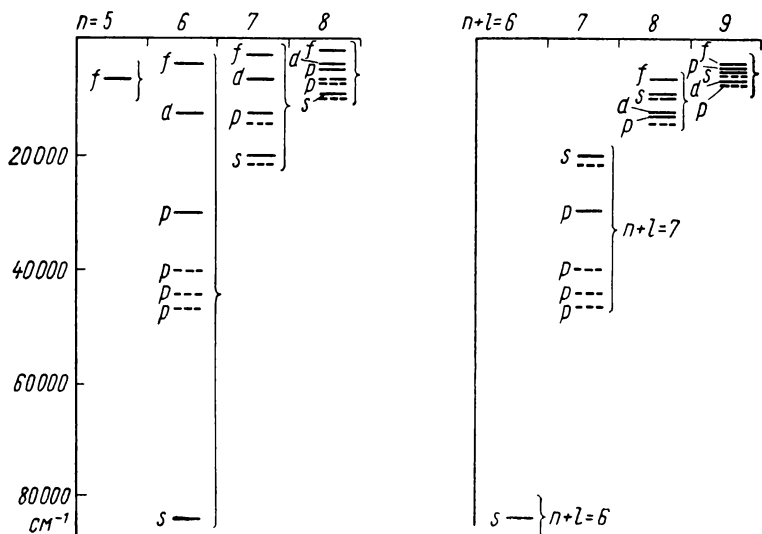


Рис. 4. Схема энергетических уровней рутуи.
Слева n -группы термов, справа $(n+l)$ -группы термов. Пунктиром показаны термы, принадлежащие к системе триплетов (для тех случаев, когда они значительно отклоняются от синглетных).

по сумме главного и орбитального квантовых чисел излучающего электрона.

Наряду с констатацией общего параллелизма между последовательностью заполнения $(n + l)$ -групп уровней в электронной оболочке и последовательностью термов в спектрах многоэлектронных атомов необходимо отметить и характерные черты различия между ними. К таким различиям у элементов с s -конфигурацией излучающего электрона в основном состоянии надо прежде всего отнести соотношение между уровнями в пределах одной $(n + l)$ -группы. В периодической системе заполнение уровней каждой $(n + l)$ -группы происходит от подгрупп с меньшим n и с большим l к подгруппам с большим n и с меньшим l [12—15]. Между тем в пределах совокупности спектральных термов, принадлежащих к одной $(n + l)$ -группе, энергетическая последовательность их в спектре чаще всего оказывается иной.

Сравнивая последовательность термов в пределах одной $(n + l)$ -группы у элементов, рядом стоящих в периодической системе, можно видеть, что она не остается постоянной и, например, у калия иная, чем у кальция, у цезия иная, чем у бария, и т. д. Наконец, даже в спектре одного и того же элемента последовательность термов в пределах одной $(n + l)$ -группы бывает неодинаковой; так, в системе синглетных термов кальция терм $3d$ расположен ниже $4p$, тогда как в системе триплетов термы $3d$ лежат выше $4p$. Вместе с тем как в системе синглетных, так и в системе триплетных термов относительное расположение $(n + l)$ -групп термов в целом остается в данном случае одним и тем же.

Таким образом, можно утверждать, что общая закономерность последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп уровней, обуславливающая строение периодической системы элементов, находится в определенном соответствии с общей последовательностью спектральных термов у нейтральных многоэлектронных атомов в области состояний, близких к основному. Это соответствие выражается в том, что в данной области состояний в спектрах большинства элементов наблюдается большая связь между уровнем энергии и суммой главного и орбитального квантовых чисел излучающего электрона, чем между уровнем энергии и главным квантовым числом соответствующих термов.

Выводы

1. Электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента ($X^+ + e^- \rightarrow X$), занимает в основном состоянии уровень с минимальным возможным для него без нарушения запрета Паули значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. Поэтому основной терм в спектре нейтральных атомов с одним излучающим электроном всегда принадлежит к числу термов с минимальным для данного спектра значением $n + l$.

2. У элементов с s -конфигурацией излучающего электрона в основном состоянии основной терм является представителем единственной подгруппы термов с этим наименьшим значением $n + l$ излучающего электрона. Поэтому любое возбуждение, связанное с переходом одного излучающего электрона с основного уровня на уровень с другим значением квантовых чисел l или n и l , означает у таких элементов переход к терму с большим значением $n + l$.

3. В области состояний, не очень далеких от основного, у нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном энергетическая последовательность термов в спектрах многих элементов отвечает расположению их группами в направлении возрастающих значений $n + l$.

4. Последовательность $(n + l)$ -групп термов в спектрах многоэлектронных атомов в области состояний, близких к основному, находится в соответствии с закономерностью, определяющей очередность заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней, действующей на всем протяжении периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Таким образом, реальное строение периодической системы, последовательность заполнения электронами квантовых уровней в электронной оболочке, а также последовательность близких к основному термов в спектрах нейтральных многоэлектронных атомов подчиняются единой общей закономерности, которая вскрывается при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел и которая обусловлена спецификой энергетических соотношений в периферической части электронной оболочки многоэлектронных атомов, находящихся в основном и близких к основному возбужденных состояниях.

$(n + l)$ -ГРУППЫ ТЕРМОВ В СПЕКТРАХ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА [82]

На примере спектров щелочных элементов [17] было показано существование тесной связи между закономерностью, определяющей очередность заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней в атомах с увеличением Z и последовательностью $(n + l)$ -групп термов в спектрах многоэлектронных атомов. Если в периодической системе, при переходе от элемента к элементу электроны заполняют уровни с наименьшим (возможным без нарушения запрета Паули) значением суммы главного и орбитального квантовых чисел* и лишь после заполнения всех уровней с меньшим значением $n + l$ начинается заполнение $(n + l)$ -группы уровней с новым, большим значением $n + l$, то и в спектрах многоэлектронных атомов [19] с одним излучающим электроном низшие и ближайшие к ним s -, p -, d - и f -термы располагаются в последовательности, отвечающей возрастающим значениям $n + l$ излучающего электрона.

В начале каждого периода системы Д. И. Менделеева, у щелочного и щелочноземельного элементов завершается (s -электронами) заполнение $(n + l)$ -группы квантовых уровней со значением $n + l$, равным номеру данного периода [20]. Поэтому в электронной оболочке атомного остатка щелочного элемента заполнены все, кроме s , уровни $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, к которому принадлежит данный щелочной элемент, а также заполнены все уровни с меньшими значениями $n + l$. Среди уровней, не занятых электронами оболочки атомного

* Заметим, что отвечающее этой последовательности правило было ранее высказано в работе Ю-Та [3], которая появилась на год раньше цитированной в другой работе [83] статьи Симмонса [4], но осталась тогда незамеченной. Таким образом, указание на то, что суммирование n и l в связи с описанием таблицы элементов, впервые применено Симмонсом, было ошибочно. В формулировке Ю-Та есть следующий недостаток: в ней говорится об «образовании электронами последовательных подслоев вокруг ядра атома», тогда как по существу имеется в виду последовательность заполнения уровней с увеличением Z . Дело в том, что эти две последовательности не идентичны; если, например, к ядру атома тяжелого элемента присоединять последовательно электрон за электроном, то правило минимума $n + l$ к такому случаю неприменимо. Более строгая, основанная на введении понятия об $(n + l)$ -группе, формулировка правила последовательного заполнения уровней электронами с увеличением Z была дана автором [12, 13].

остатка, которые может занять внешний, излучающий электрон в различных энергетических состояниях нейтрального атома щелочного элемента, основной s -уровень оказывается в связи с этим единственным уровнем с наименьшим значением суммы квантовых чисел $n + l$ в спектре, а ближайшие к основному возбужденные состояния принадлежат к группе термов со значением $n + l$, на единицу большим, чем у основного.

Таким образом, энергетическая последовательность $(n + l)$ -групп, характерная для спектров щелочных элементов, до некоторой степени аналогична той очередности, в которой происходит заполнение электронами уровней в ряду элементов, следующих в периодической системе за данным щелочным элементом. На фоне этой общей, типичной для всех щелочных элементов энергетической последовательности $(n + l)$ -групп довольно отчетливо выступают и индивидуальные особенности спектров отдельных элементов.

Так как правило, определяющее очередность заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней в атомах, распространяется на всю периодическую систему, то представляет интерес вопрос о том, в какой мере и в каких конкретных формах вскрывающаяся при помощи $(n + l)$ -группировки закономерность проявляется в спектрах других элементов и, в частности, в спектрах элементов, принадлежащих также к первой группе системы Менделеева, но отличающихся по строению электронной оболочки атомного остатка от щелочных. Спектры CuI , AgI , AuI , как и спектры щелочных элементов, представлены одной системой дублетных термов и поэтому сравнительно просты. Благодаря наличию во внешнем слое электронной оболочки атомного остатка CuI , AgI и AuI экранирующих d -электронов энергия связи излучающего электрона с атомным остатком (в основном состоянии) примерно в два раза больше, чем у K , Rb и Cs , как это можно видеть из следующего сопоставления:

	KI	CuI	RbI	AgI	CsI	AuI
Основной терм	4s	4s	5s	5s	6s	6s
Значение термина в см^{-1}	35009	62308	33689	61106	31404	74410

Особенности строения электронной оболочки атомного остатка сильно сказываются и на энергетических уровнях

внешнего электрона в возбужденных состояниях атомов. Например, значения низших p -термов KI, RbI и CsI равны 22023, 21110 и 20266 см^{-1} , а низшие p -термы CuI, AgI и AuI имеют значения, равные соответственно 31772, 31554 и 37051 см^{-1} . Однако, несмотря на эту разницу абсолютных значений термов, соотношения между квантовыми дефектами (а следовательно, и эффективными квантовыми числами) s -, p -, d - и f -термов, которые обуславливают энергетическую близость термов с одинаковым значением $n + l$ в спектрах щелочных элементов, оказываются почти такими же и в спектрах CuI, AgI и AuI.

Как было показано [17], эффективные квантовые числа спектральных термов могут быть представлены с некоторым приближением* в виде следующей функции от радиального n_r и орбитального l квантовых чисел:

$$n^* = n_r + \beta l + 1 - \Delta_s; \quad \beta = \frac{\Delta_s - \Delta_l}{l} + 1, \quad (1)$$

где Δ_s — квантовый дефект s -терма; Δ_l — квантовый дефект p -, d - и f -термов.

Как показывает таблица, в которой приведены значения коэффициента β , величина его, рассчитанная для низших p -, d -, и f -термов CuI и AuI, почти совпадает с соответствующими значениями β у щелочных элементов.

Значения коэффициента β в формуле (1)

Терм	K	Cu	Rb	Ag	Cs	Au
p	1,46	1,53	1,48	1,53	1,46	1,51
d	2,04	1,82	1,99	1,82	1,84	1,82
f	1,74	1,89	2,06	2,22	2,37	2,26

При $\beta = 2$ эффективные квантовые числа термов, принадлежащих к одной $(n + l)$ -группе, должны были бы совпадать (так как $n + l = n_r + 2l + 1$). В действительности величина β не равна двум и неодинакова для p -, d -, и f -термов, но среднее значение β приближается к двум. Поэтому $(n + l)$ -группы объединяют энергетически близкие между собой состояния, причем различия между уровнями энергии в пределах $(n + l)$ -группы значительно меньше тех

* При котором не учитывается изменение квантового дефекта с увеличением n .

очень больших различий между уровнями энергии, которые встречаются в пределах совокупности термов с одинаковым главным квантовым числом. На рис. 1, 2 и 3 показаны схемы энергетических уровней CuI, AgI и AuI. В левой части каждой схемы термы расположены в порядке возрастающих значений $n + l$, а справа показаны отдельно термы, принадлежащие к одной n -группе, включающей основной s -терм и другие термы с тем же значением главного квантового числа. Такое сопоставление отчетливо демонстрирует тот факт, что термы с одним и тем же главным квантовым числом, равным главному квантовому числу основного терма, располагаются в весьма широком интервале уровней энергии, тогда как термы, объединенные одинаковым значением $n + l$, образуют более или менее компактные совокупности энергетически близких состояний. При этом $(n + l)$ -группы термов располагаются последовательными ступенями соответственно изменению значения $n + l$, аналогично тому как это наблюдается в спектрах щелочных элементов.

В связи с отмеченной выше разницей в электронных конфигурациях атомного остатка CuI, AgI и AuI по сравнению с конфигурациями атомного остатка щелочных элементов находится следующая характерная особенность, присущая спектрам CuI, AgI и AuI и отличающая их от спектров щелочных элементов. Эта особенность состоит в том, что ближайшая к основному состоянию $(n + l)$ -группа термов в спектрах CuI, AgI и AuI является неполной в том смысле, что она представлена только s - и p -термами, тогда как в спектрах щелочных элементов ближайшая же к основному $(n + l)$ -группа термов включает термы со всеми возможными для данной $(n + l)$ -группы значениями l от $l=0$ до максимального значения l , равного $0,5(n + l - 1)$ для группы с нечетным значением $n + l$ и $0,5 \times (n + l - 2)$ для группы с четным значением $n + l$. Поэтому если, например, в спектре KI последовательность термов представлена рядом

$$\frac{1 \quad 4s \quad 1}{n + l = 4} \quad \frac{1 \quad 4p \ 5s \ 3d \quad 1}{n + l = 5} \quad \frac{1 \quad 5p \ 4d \ 6s \quad 1}{n + l = 6},$$

то в спектре CuI она выглядит так:

$$\frac{1 \quad 4s \quad 1}{n + l = 4} \quad \frac{1 \quad 4p \ 5s \quad 1}{n + l = 5} \quad \frac{1 \quad 5p \ 4d \ 6s \quad 1}{n + l = 6},$$

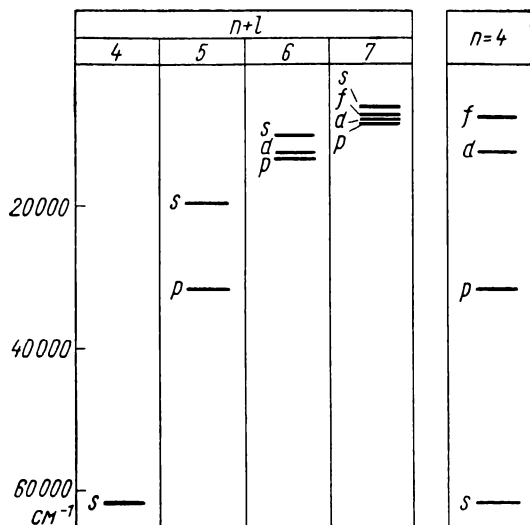


Рис. 1. $(n + l)$ -Группы термов в спектре CuI.
Справа показана n -группа термов с главным квантовым числом, равным 4.

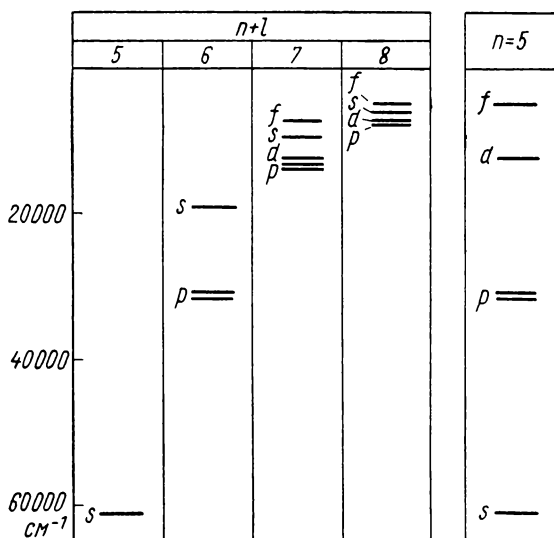


Рис. 2. $(n + l)$ -Группы термов в спектре AgI.
Справа показана n -группа термов с главным квантовым числом, равным 5.

Спектр CuI дает пример исключительно строгой энергетической последовательности $(n + l)$ -групп; в пределах от $n + l = 4$ до $n + l = 7$ в спектре CuI нет ни одного случая взаимного перекрывания смежных $(n + l)$ -групп. Почти в такой же строгой последовательности располагаются $(n + l)$ -группы термов в спектре AgI в пределах от

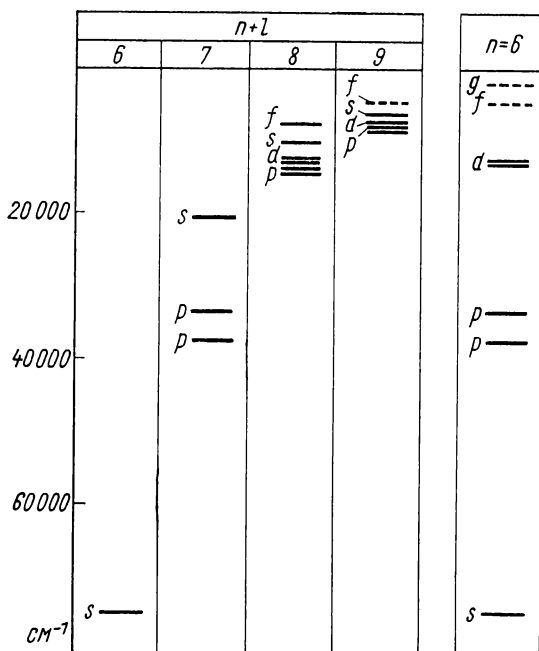


Рис. 3. $(n + l)$ -Группы термов в спектре AuI.
Справа показана n -группа термов с главным квантовым числом, равным 6.

$n + l = 5$ до $n + l = 8$; здесь лишь в одном случае наблюдается совпадение f -терма одной из $(n + l)$ -групп с p - и d -термами ближайшей высшей $(n + l)$ -группы ($4f$ -, $6d$ -, $7p$ -термы)*.

На рис. 3 пунктиром показаны $6f$ - и $6g$ -термы AuI, исходя из допущения, что квантовый дефект $6f$ -терма, так же

* Имеется в виду не полное совпадение значений термов, а расположение их в очень узком интервале уровней энергии: $6892,9(^2D_{5/2})$; $6901,9(^2F)$; $6903,4(^2D_{3/2})$; $6985,6(^2P_{3/2})$; $7065,1(^2P_{1/2})$.

как и $5f$ -терма, приблизительно равен единице [80, 81], а g -термы водородоподобны. Как видно из рисунка, $5f$ -терм AuI ($n + l = 8$) почти совпадает с $7d$ и выше (по уровню энергии) $8p$ -термов ($n + l = 9$), что создает частичное перекрывание $(n + l)$ -групп, аналогичное отмеченному выше случаю для $4f$ -, $6d$ - и $7p$ -термов в спектре AgI . Это частичное перекрывание $(n + l)$ -групп за счет относительно более высокого положения f -термов ограничивает область, в которой совершенно строго соблюдается энергетическая последовательность $(n + l)$ -групп, но не устраняет существования ясно выраженной зависимости уровня энергии от суммы квантовых чисел $n + l$ (характеризующих состояние излучающего электрона) в пределах этой области, включающей основной терм и некоторую совокупность близких к основному термов.

Как видно из рис. 1—3, область, в пределах которой не наблюдается перекрывания термов, принадлежащих к различным $(n + l)$ -группам, охватывает в спектрах CuI , AgI и AuI весьма широкий интервал уровней энергии — от основного состояния со значениями термов около $60\,000$ — $70\,000\text{ см}^{-1}$ до сравнительно высоких степеней возбуждения, со значениями термов порядка 7000 см^{-1} . Таким образом, в спектрах меди, серебра и золота весьма отчетливо выступает типичная для многоэлектронных атомов специфика энергетических соотношений между квантовыми уровнями внешнего электрона в основном и близких к основному состояниях, которая выражается в большей зависимости уровня энергии от суммы главного и орбитального квантовых чисел $n + l$, чем только от n , и которая непосредственно связана с присущей периодической системе Д. И. Менделеева на всем ее протяжении закономерностью последовательного (с увеличением Z) заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней.

КВАНТОВЫЙ ДЕФЕКТ s -ТЕРМОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК ФУНКЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ АТОМНОГО ОСТАТКА [84]

Глубокая связь между периодическим законом Д. И. Менделеева, строением электронной оболочки и спектрами атомов обуславливает существование закономерно-

стей, вскрывающихся при анализе и обобщении данных о спектрах и электронных конфигурациях атомов различных элементов, расположенных в порядке, отвечающем их месту в периодической системе. Роль периодического закона как основы современного учения о строении атомов в значительной мере связана с тем, что исследование этих закономерностей во многих случаях служило отправной точкой и путеводной нитью в постановке и разрешении важнейших вопросов, возникавших в ходе развития основных теоретических представлений о строении вещества.

Сопоставление результатов непосредственного изучения зависимости между положением элементов в периодической системе, электронными конфигурациями и спектрами атомов с выводами и следствиями, основанными на теоретическом анализе той или другой физической модели атома, позволяет, как это было показано [22] на примере решения вопроса о Z_1 , находить некоторые точки соприкосновения этих двух путей, приводящих в конечном счете к формулировкам определенных положений теории периодической системы в ее связи со спектрами и строением атомов.

Одной из величин, характеризующих атомные спектры, закономерно изменяющейся при переходе от элемента к элементу в пределах одной группы периодической системы, является так называемый квантовый дефект (Δ), представляющий собой разность между главным n и эффективным n^* квантовым числом спектральных термов определенной серии. Анализ соотношений между квантовыми дефектами важен для теории периодической системы потому, что эти соотношения являются отражением энергетической последовательности уровней внешних электронов многоэлектронного атома, которая, в свою очередь, определяет очередность заполнения квантовых уровней электронами с увеличением Z , а следовательно, и строение периодической системы [17].

Величина Δ может быть рассчитана теоретически на основе статистической модели атома [79, 85, 86]. Для щелочных элементов и изоэлектронных им ионов статистический метод дает довольно близкие к эмпирическим значения Δ , но этот метод не приводит к выражению квантового дефекта в виде явной функции от соответствующих переменных. Такие выражения получены в результате менее точных приближенных решений [87], однако они весьма далеки

от совпадения с действительностью. Так, часто фигурирующее в курсах атомной физики приближенное решение уравнения Шредингера для случая, когда потенциальная энергия системы с одним электроном в центральном поле равна $U = -e^2/r - C_1 e^2/r^2$, приводит к следующей зависимости Δ от орбитального квантового числа l :

$$\Delta = C \frac{4\pi^2 m e^2}{h^2 \left(l + \frac{1}{2}\right)}. \quad (1)$$

Из этого уравнения следует, что величина Δ в пределах спектра данного элемента должна быть обратно пропорциональна $2l + 1$. На самом же деле, например, квантовый дефект s -термов KИ, RbИ и CsИ не в семь раз, как это следовало бы по уравнению (1), а примерно в 200 (у K и Cs) и в 300 (у Rb) с лишним раз больше квантового дефекта f -термов. Отношения между квантовыми дефектами s -, p - и d -термов также сильно отклоняются от тех, которые вытекают из уравнения (1).

Мало удовлетворительные результаты дает также приближенное решение задачи о состояниях системы с одним электроном в центральном поле атомного остатка при помощи старой боровской теории, которое приводит к соотношению

$$\Delta = C \frac{\alpha Z^2}{n_\varphi^5}, \quad (2)$$

где Δ — квантовый дефект; α — коэффициент поляризации; Z — заряд атомного остатка; n_φ — азимутальное квантовое число и C — константа [68]. Вытекающая из уравнения (2) прямая пропорциональность (в пределах термов с данным n_φ) между α и Δ в действительности не имеет места; например, величина α у рубидия примерно в девять раз больше, чем у натрия, а квантовый дефект s -термов рубидия только в два с лишним раза больше квантового дефекта s -термов натрия. Не соответствуют эмпирическим данным и другие соотношения, которые выражает уравнение (2).

В связи со сказанным представляет интерес непосредственное исследование закономерности, определяющей изменение величины квантового дефекта в ряду элементов данной группы периодической системы. В настоящем сообщении мы ограничимся рассмотрением зависимости, отно-

сящейся к изменению квантового дефекта s -термов в ряду нейтральных атомов щелочных элементов и изоэлектронных им однократно заряженных положительных ионов.

Располагая значения квантового дефекта Δ_s низших s -термов щелочных элементов в направлении от меньшего Z к большему, можно заметить, что величина Δ_s при переходе от одного элемента к другому возрастает приблизительно в арифметической прогрессии

	Li	Na	K	Rb	Cs
Квантовый дефект (Δ_s)					
основного терма . . .	0,41	1,37	2,23	3,20	4,13
Увеличение Δ_s при пе-					
реходе от одного ще-					
лочного элемента					
к другому	—	0,96	0,86	0,97	0,93

Если обратить внимание на то, какие показатели, характеризующие электронную оболочку атомного остатка щелочных элементов, изменяются в такой же прогрессии, то нетрудно убедиться, что в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12,15] и вытекающим из него определением совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода системы Менделеева [14, 20, 21], к такого рода показателям относятся число s -электронов и число p -электронов в электронной оболочке атомного остатка.

Учитывая это обстоятельство и обозначая N_s число s -электронов и через N_p число p -электронов в электронной оболочке атомного остатка, можно написать

$$\Delta_s = aN_s + bN_p. \quad (3)$$

Определение коэффициентов a и b в уравнении (3) дает $a = 0,205$ и $b = 0,0867$, откуда

$$\Delta_s = 0,205 N_s + 0,0867 N_p. \quad (4)$$

Рассчитанные по уравнению (4) значения Δ_s сопоставлены в таблице с экспериментальными. Так как при $N_s = 0$ и $N_p = 0$ также и $\Delta_s = 0$, то уравнение (4) приложимо не только к ряду собственно щелочных элементов, но и к водороду, который можно поставить в начале этого ряда. Имея в виду, что в уравнение (4) входят только два произвольных коэффициента, совпадение вычисленных и фактических значений Δ_s в таблице надо признать хорошим.

Сопоставление вычисленных по уравнению (4) и экспериментальных значений квантового дефекта s-термов в спектрах щелочных элементов

Элемент	N_s	N_p	Δ_s		Разность	
			Расчет по уравнению (4)	Эксперимент	Абсолютная	%
H	0	0	0	0	0	0
Li	2	0	0,41	0,41	0	0
Na	4	6	1,34	1,37	-0,03	2,2
K	6	12	2,27	2,23	+0,04	1,8
Rb	8	18	3,20	3,20	0	0
Cs	10	24	4,13	4,13	0	0
Fr	12	30	5,06	(?)	(?)	(?)

В таблицу включено вычисленное по уравнению (4) значение квантового дефекта s-терма франция. Любопытно, что вычисление Δ_s для $Z = 87$ на основе статистического метода по Хельмигу [88] дает не очень далекую от приведенной в таблице величины*. Следующие дополнительные соображения можно привести в пользу предположения, что действительное значение квантового дефекта s-терма франция должно быть близким к вычисленному по уравнению (4). Потенциал ионизации изоэлектронного франция однозарядного иона радия ($Ra^+ \rightarrow Ra^{2+} + e^-$) мало отличается от потенциала ионизации изоэлектронного цезия однозарядного иона бария ($Ba^+ \rightarrow Ba^{2+} + e^-$). Поэтому можно ожидать, что потенциал ионизации франция $Fr \rightarrow Fr^+ + e^-$, по всей вероятности, близок к потенциалу ионизации цезия ($Cs \rightarrow Cs^+ + e^-$). Если это так, то разница между эффективными квантовыми числами основного 7s-терма франция и основного 6s-терма цезия не должна быть большой. Последнему условию удовлетворяет значение квантового дефекта s-терма франция, близкое к 5, что соответствует приведенному в таблице вычисленному для франция значению Δ_s . Если бы исследование спектра франция позволило определить экспериментально его основной терм, то сравнение квантового дефекта этого термина с

* Заметим, что учет релятивистской поправки улучшает это совпадение.

вычисленным (5,06) было бы критерием применимости уравнения (4) ко всему ряду щелочных элементов.

Формула (3) может быть использована и для описания закономерности, определяющей изменение величины квантового дефекта низших s-термов в ряду изоэлектронных

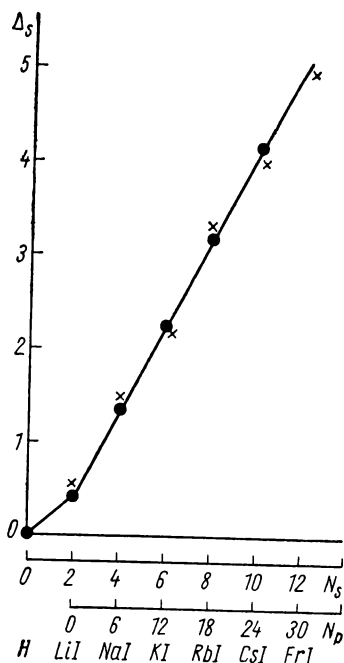


Рис. 1. Квантовый дефект s-термов нейтральных атомов щелочных элементов.

Кружками показаны эмпирические значения Δ_s , крестиками — вычисленные по Хельмгольцу. Линия отвечает приведенной в тексте формуле (4).

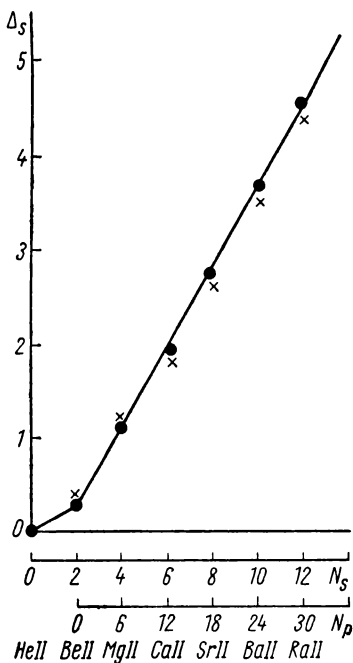


Рис. 2. Квантовый дефект s-термов однозарядных положительных ионов, изоэлектронных нейтральным атомам щелочных элементов.

Кружками показаны эмпирические значения Δ_s , крестиками — вычисленные по Хельмгольцу. Линия отвечает приведенной в тексте формуле (5).

атомам щелочных элементов однозарядных ионов. Соответствующее выражение имеет вид

$$\Delta_s = 0,135 N_s + 0,0967 N_p. \quad (5)$$

На рис. 1 и 2 показано графически сопоставление вычисленных по формулам (4) и (5) и экспериментальных

значений квантового дефекта s -термов нейтральных атомов щелочных элементов и изоэлектронных им однозарядных ионов. На этих же рисунках (крестиками) нанесены значения квантового дефекта, вычисленные на основе статистического метода. Это сопоставление наглядно иллюстрирует тот факт, что выражение вида (3) правильно отражает общий характер изменения квантового дефекта s -термов нейтральных атомов в ряду элементов первой группы периодической системы и в таком же ряду однозарядных ионов, изоэлектронных нейтральным атомам щелочных элементов.

Число s -электронов в электронной оболочке атомного остатка находится в определенной связи со значением радиального квантового числа низшего s -терма в спектре каждого элемента, так как заполнение каждой новой s -подгруппы в атомном остатке повышает вследствие запрета Паули минимальное значение радиального квантового числа внешнего (излучающего) электрона в s -состоянии на единицу. Поэтому, если ограничиться только спектрами щелочных элементов (без водорода), то соответствующее рассмотренной выше зависимости правило можно сформулировать еще и так: *квантовый дефект s -термов нейтральных атомов щелочных элементов является линейной функцией радиального квантового числа низшего s -терма этих элементов.* Аналогичное же правило действительно и для однозарядных положительных ионов изоэлектронных нейтральным атомам щелочных элементов.

Следует заметить, что отраженная в последней формулировке прямая связь между квантовым дефектом и радиальным квантовым числом низшего терма определенной серии присуща не только s -термам; она характерна также для термов других серий и наблюдается вообще во многих других случаях, кроме тех, которые рассмотрены выше.

КВАНТОВЫЙ ДЕФЕКТ СПЕКТРАЛЬНЫХ ТЕРМОВ И ЗАПОЛНЕНИЕ l -ПОДГРУПП В РЯДУ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [89]

В работе [84] было показано, что квантовый дефект s -термов щелочных элементов находится в простой зависимости от числа s - и p -электронов в электронной оболочке атомного остатка. Эта зависимость с довольно большой

степенью приближения может быть выражена уравнением

$$\Delta_s = aN_s + bN_p, \quad (1)$$

где Δ_s — квантовый дефект s -терма в спектре нейтральных атомов щелочного элемента; a и b — коэффициенты; N_s — число s -электронов; N_p — число p -электронов в электронной оболочке атомного остатка. Уравнение (1) справедливо для всех элементов, стоящих в начале периодов системы Д. И. Менделеева, включая водород, точно так же как и для изоэлектронных нейтральным атомам этих элементов однократно заряженных положительных ионов, т. е. для ряда $\text{HeII}—\text{BeII}—\text{MgII}—\text{CaII}—\text{SrII}—\text{BaII}—\text{RaII}$.

Так как начиная с лития в ряду щелочных элементов и начиная с бериллия, соответственно в ряду изоэлектронных нейтральным атомам щелочных элементов однозарядных ионов число s -электронов при переходе от одного периода к другому возрастает всегда вместе с увеличением числа p -электронов, то уравнение (1) можно привести к еще более простому виду, если исключить из рассмотрения первый член каждого из этих рядов (т. е. HI и HeII). Тогда

$$\Delta_s = cN_s + d, \quad (2)$$

где c и d — коэффициенты. Из уравнения (2) следует, что квантовый дефект s -термов щелочных элементов находится в линейной зависимости от числа s -электронов в электронной оболочке атомного остатка.

Как было отмечено ранее [84], число s -электронов в электронной оболочке атомного остатка щелочного элемента, в свою очередь, связано линейно со значением радиального квантового числа низшего s -терма соответствующего элемента. Поэтому уравнение (2) отвечает существованию прямой связи между квантовым дефектом s -термов и радиальным квантовым числом основного s -терма в спектрах щелочных элементов.

Исследование зависимости, характеризующей изменение величины квантового дефекта p -, d - и f -термов в спектрах нейтральных атомов щелочных элементов при переходе от одного периода к другому, и сопоставление ее с распределением электронов в атомах позволяет обнаружить наличие более общей закономерности, обуславливающей довольно тесную корреляцию между квантовым дефектом

l -группы термов (т. е. группы термов с данным l) и радиальным квантовым числом низшего терма каждой такой группы. Она состоит в том, что у щелочных элементов, у которых радиальное квантовое число низшего терма данной l -группы равно нулю, квантовый дефект l -терма (т. е. терма с данным l) или также равен нулю, или имеет сравнительно небольшую величину; у элементов же, у которых радиальное квантовое число низшего терма данной l -группы больше нуля, квантовый дефект резко возрастает вместе с увеличением значения радиального квантового числа низшего терма данной l -группы*.

Весьма отчетливо отмеченная здесь зависимость выступает в случае p -термов, как это можно видеть из данных, приведенных в табл. 1.

В электронной оболочке атомного остатка лития отсутствуют p -электроны и радиальное квантовое число низшего p -терма LiI, как и HI, равно нулю. Соответственно квантовый дефект p -терма водорода равен нулю, а у лития имеет весьма небольшую величину. При переходе от лития

* П р и м е ч а н и е. Заметим, что существует простое соотношение между радиальным квантовым числом низшего l -терма в спектре щелочного элемента и радиальным квантовым числом (n_{rw}) той заполненной электронами в атомном остатке подгруппы уровней с данным l , которая имеет максимальное значение главного квантового числа (n_w) (мы употребляем здесь обозначения n_{rw} и n_w по W. Rubinowicz [33]; а именно, величина n_{rw} на единицу меньше радиального квантового числа низшего l -терма в спектре. Это весьма существенно для таких случаев, когда n_{rw} невелико, и в особенности если $n_{rw} = 0$, т. е. когда в атомном остатке есть лишь одна заполненная электронами подгруппа с данным l . Кроме того, надо иметь в виду, что связь между n_{rw} и квантовым дефектом l -группы термов [33] должна бы относиться по существу лишь к электронам, занимающим так называемые проникающие орбиты, для которых Шредингером было получено соотношение, приводящее к равенству $n^* = n - n_{rw}$, и оставаться неприложимой ко всем тем случаям, когда в электронной оболочке атомного остатка еще нет электронов с данным l . Поэтому рассматриваемая нами зависимость и данная в тексте формулировка, говорящая о связи между квантовым дефектом и радиальным квантовым числом низшего l -терма (равным числу заполненных l -подгрупп в атомном остатке), является более общей, ибо она не содержит ограничений, обусловленных наличием или отсутствием заполненных l -подгрупп и принадлежностью электронных орбит к проникающим или непроникающим. Вместе с тем эта формулировка является и более точной; так, например, эффективное квантовое число p - и d -термов, как правило, значительно ближе к величине $l + 1$, чем к величине $l + 2$, тогда как из соотношения $n^* = n - n_{rw}$ вытекает равенство $n^* = l + 2$.

Таблица 1

Соотношение между радиальным квантовым числом и квантовым дефектом низшего p -терма в спектрах щелочных элементов

Период	Элемент	Радиальное квантовое число низшего p -терма	Квантовый дефект p -термов Δ_p	Увеличение Δ_p
I	H	0	0	—
II	Li	0	0,04	0,04
III	Na	1	0,88	0,84
IV	K	2	1,77	0,89
V	Rb	3	2,72	0,95
VI	Cs	4	3,67	0,95
VII	Fr	5	(4,6)	0,9

Примечание. Для франция как здесь, так и в табл. 2, показано значение квантового дефекта, вычисленное на основе статистической теории по Хельмигу [88].

к натрию в электронной оболочке атомов заполняется электронами первая p -подгруппа ($2p$) и радиальное квантовое число низшего p -терма ($3p$) натрия становится равным единице; в последующем при переходе от периода к периоду каждый раз заполняется одна p -подгруппа и радиальное квантовое число низшего p -терма продолжает возрастать. Вместе с тем возрастает почти строго линейно и значение квантового дефекта p -терма.

Нечто аналогичное имеет место и в случае d -термов щелочных элементов (табл. 2).

Таблица 2

Соотношение между радиальным квантовым числом и квантовым дефектом низшего d -терма в спектрах щелочных элементов

Период	Элемент	Радиальное квантовое число низшего d -терма	Квантовый дефект d -терма Δ_d	Увеличение Δ_d
I	H	0	0	—
II	Li	0	0	0
III	Na	0	0,01	0,01
IV	K	0	0,15	0,14
V	Rb	1	1,23	1,08
VI	Cs	2	2,45	1,22
VII	Fr	3	(3,5)	1,05

Так как заполнение d -уровней впервые начинается в четвертом периоде у скандия ($Z = 21$), то радиальное квантовое число низшего d -терма у всех элементов с $Z < 21$ равно нулю; соответственно квантовый дефект d -термов в спектрах водорода и лития равен нулю, а у натрия и калия имеет сравнительно небольшую величину. Более резкое возрастание величины квантового дефекта d -термов в ряду щелочных элементов начинается при переходе от калия к рубидию и продолжается далее параллельно с увеличением радиального квантового числа низшего d -терма.

Радиальное квантовое число низшего f -терма равно нулю у всех щелочных элементов, за исключением франция. Соответственно квантовый дефект f -термов у всех щелочных элементов, кроме франция, также весьма близок к нулевому значению. Что же касается франция, то из сравнения со значениями f -термов $BaII$ и $RaII$ можно с большой вероятностью ожидать значения Δf , близкого к единице. Если учесть, что в электронной оболочке франция заполнена одна f -подгруппа и что, следовательно, радиальное квантовое число низшего f -терма франция равно единице, то станет очевидным, что и в случае f -термов сохраняется тесная связь между квантовым дефектом и радиальным квантовым числом низшего f -терма.

Увеличение радиального квантового числа низшего l -терма на единицу вместе с заполнением электронами каждой новой l -подгруппы* в электронной оболочке атомного остатка является формальным следствием запрета Паули: «истинным» главным квантовым числом низшего l -терма считают такое значение n , которое на единицу больше главного квантового числа последней заполненной l -подгруппы в электронной оболочке атомного остатка. Так как главное квантовое число при данном l вообще не может быть меньше $l + 1$, а радиальное квантовое число $n_r = n - (l + 1)$, то нетрудно убедиться в том, что значение радиального квантового числа низшего l -терма в соответствии с запретом Паули должно быть всегда равным числу заполненных l -подгрупп в электронной оболочке атомного остатка (см. табл. 3).

* l -Подгруппой мы называем здесь совокупность уровней с данным l и одинаковым для всей подгруппы значением n ; максимальное число электронов, заполняющих одну l -подгруппу, равно $2(2l + 1)$.

Таблица 3

Соотношение между заполнением l -подгрупп в электронной оболочке атомного остатка щелочных элементов и радиальным квантовым числом низших s -, p -, d - и f -термов

Элемент	Заполненные l -подгруппы в электронной оболочке атомного остатка				Число заполненных l -подгрупп, равное радиальному квантовому числу низшего l -терма			
	s	p	d	f	s	p	d	f
H	— — — — —	— — — — —	— — — — —	—	0	0	0	0
Li	1s — — — —	— — — — —	— — — — —	—	1	0	0	0
Na	1s 2s — — —	2p — — — —	— — — — —	—	2	1	0	0
K	1s 2s 3s — —	2p 3p — — —	— — — — —	—	3	2	0	0
Rb	1s 2s 3s 4s —	2p 3p 4p — —	3d — — — —	—	4	3	1	0
Cs	1s 2s 3s 4s 5s —	2p 3p 4p 5p —	3d 4d — — —	—	5	4	2	0
Fr	1s 2s 3s 4s 5s 6s	2p 3p 4p 5p 6p	3d 4d 5d	4f	6	5	3	1

Благодаря отмеченному здесь обстоятельству оказывается возможным с равным правом говорить как о зависимости между квантовым дефектом и радиальным квантовым числом низшего l -терма, так и о зависимости между квантовым дефектом l -термов и числом заполненных l -подгрупп в электронной оболочке атомного остатка щелочных элементов. В последнем случае соответствующее правило гласит, что квантовый дефект l -термов щелочных элементов в первом приближении является линейной функцией числа заполненных l -подгрупп в электронной оболочке атомного остатка этих элементов. Справедливость этого правила иллюстрирует сравнение, показанное на рис. 1.

Известно [88,90], что на основе статистической модели атома можно теоретически рассчитать как число s -, p -, d - и f -электронов в электронной оболочке атомов, так и значения квантового дефекта s -, p -, d - и f -термов в зависимости от Z . Как в том, так и в другом случае решение приводит к некоторой усредненной картине, не отражающей тонких деталей, связанных с началом и окончанием заполнения электронных групп и подгрупп и отсутствием монотонности в изменении указанных величин с ростом Z . Несмотря на это, представляет интерес сопоставление теоретически найденной, на основе статистической модели, зависимости между Z и числом l -электронов в атоме, с одной стороны, и теоретически рассчитанной зависимости между Z и квантовым дефектом l -термов — с другой.

Для этой цели надо перейти от обычного выражения числа s -, p -, d - и f -электронов в виде функции от Z к зависимости между Z и числом заполненных электронами l -подгрупп. Пусть N_l — число электронов, занимающих в атоме уровни с данным значением орбитального кванто-

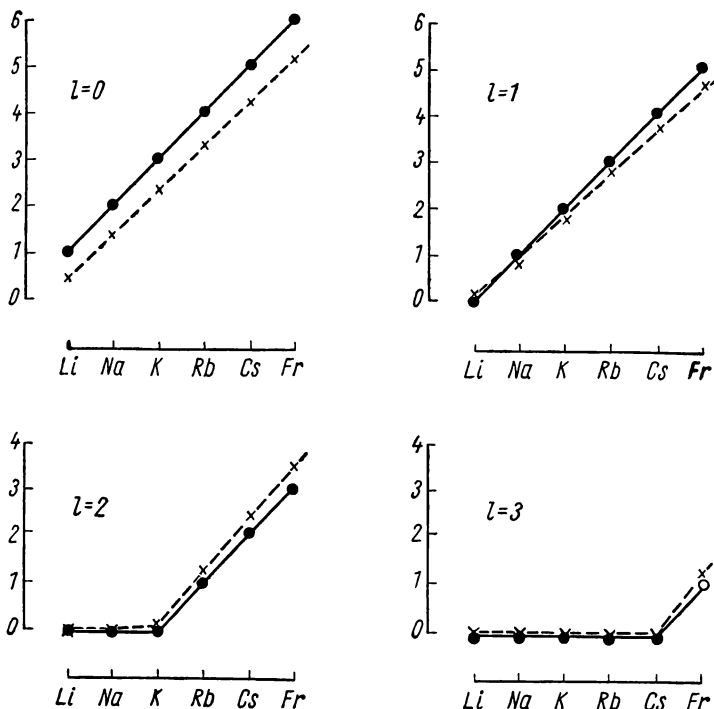


Рис. 1. Число заполненных l -подгрупп и квантовый дефект l -термов в ряду щелочных элементов.

Кружком и сплошной линией показано число заполненных s -, p -, d - и f -подгрупп в электронной оболочке атомного остатка; крестиком и пунктирной линией — квантовый дефект соответственно s -, p -, d - и f -термов. Для s -, p - и d -термов франция взяты значения квантового дефекта, вычисленные по Хельмигу.

вого числа l . Так как максимальное число электронов, занимающих уровни одной l -подгруппы, равно $2(2l + 1)$, то в общем виде число заполненных l -подгрупп можно представить как частное от деления N_l на $2(2l + 1)$. Если N_l кратно $2(2l + 1)$, то величина $N_l/2(2l + 1)$ равна целому числу заполненных l -подгрупп. Таким образом, для того

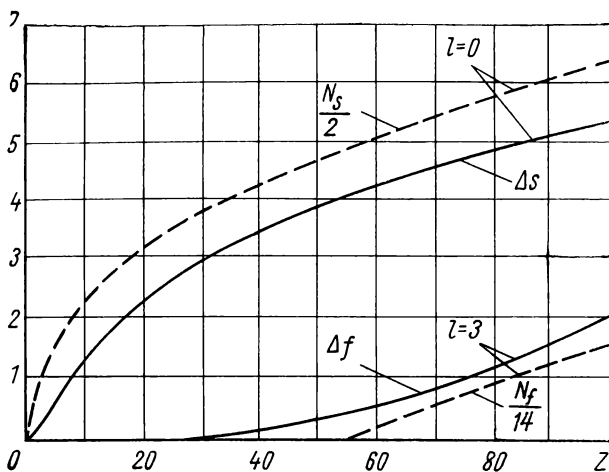


Рис. 2. Теоретически рассчитанные (на основе статистической модели атома) значения Δ_l и $N_l/2(2l+1)$ в виде функции от Z .

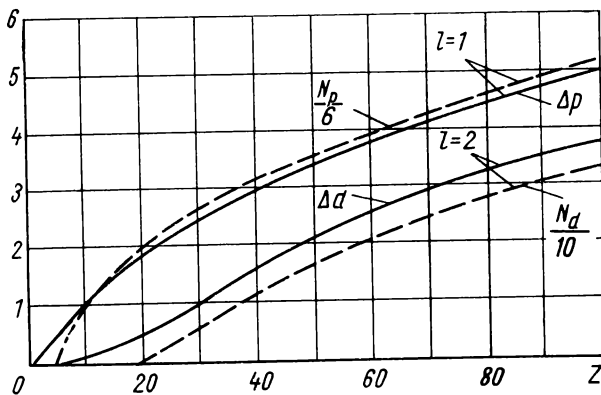


Рис. 3. Теоретически рассчитанные (на основе статистической модели атома) значения Δ_l и $N_l/2(2l+1)$ в виде функции от Z .

чтобы перейти от зависимости между Z и N_l к зависимости между Z и числом заполненных l -подгрупп, достаточно лишь изменить масштаб ординаты N_l .

На рис. 2 и 3 воспроизведены рассчитанные на основе статистической теории кривые (по Хельмигу), выражающие связь между Z и квантовым дефектом s -, p -, d - и f -термов, и на тех же рисунках (пунктиром) нанесены кривые зависимости между Z и величиной $N_l/2(2l + 1)$, полученные соответствующим изменением масштаба ординаты на графике Ферми — вместо N_l по оси ординат отложены значения $N_l/2(2l + 1)$.

Как видно из рис. 2 и 3, существует явный параллелизм между вычисленными на основе статистической теории атома кривыми зависимости квантового дефекта s -, p -, d - и f -термов нейтральных атомов от Z и теоретически найденной на той же основе зависимостью от Z соответственно числа s -, p -, d - или f -электронов в электронной оболочке, выраженного относительной величиной $N_l/2(2l + 1)$, т. е. в долях числа заполненных l -подгрупп. Наиболее отчетливо этот параллелизм выступает для случая $l = 1$, когда теоретически рассчитанные кривые квантового дефекта p -термов Δ_p и числа заполненных p -подгрупп $N_p/6$ практически совпадают почти на всем протяжении.

Приведенное сопоставление позволяет прийти к заключению, что констатированная выше связь между величиной квантового дефекта спектральных термов щелочных элементов и числом заполненных l -подгрупп в электронной оболочке атомного остатка является результатом некоторой общей закономерности, обуславливающей, в частности, далеко идущее сходство между функциональной зависимостью N_l от Z и зависимостью Δ_l от Z в том их виде, к которому приводит анализ статистической модели атома. Эта закономерность имеет непосредственное отношение к энергетической последовательности спектральных термов нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном а, следовательно, и к правилу, определяющему очередность заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z .

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

К ТЕОРИИ ВОПРОСА О ЧИСЛЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДЕ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА [20]

Периодичность химических свойств элементов, установленную Д. И. Менделеевым, современная теория атома объясняет распределением электронов в электронной оболочке по квантовым уровням. С увеличением атомного номера элемента и соответственно числа электронов в оболочке электроны заполняют в некоторой последовательности энергетические квантовые уровни. На определенных этапах этой последовательности образуются устойчивые, замкнутые электронные конфигурации инертных газов, отвечающие окончанию периодов. У элементов, следующих за инертными газами, начинается каждый раз заполнение новой совокупности квантовых уровней, — построение как бы нового «слоя» электронной оболочки, что и обуславливает периодичность изменения тех свойств элементов, которые связаны преимущественно с поведением периферических электронов.

Таково общее представление о причинах периодичности. Но, для того чтобы дать на этой основе теоретическое решение вопроса о числе элементов в периоде, необходимо знать, какой закономерности подчиняется последовательность заполнения электронных уровней с увеличением атомного номера элемента и какие совокупности квантовых уровней, являющиеся звеньями этой последовательности, заполняются в ряду элементов, составляющих период.

Классическая теория так называемой идеальной системы элементов [78, 63], определяющая общую закономерность последовательного заполнения электронных уровней исходя из представления о преимущественной связи энергии

с главным квантовым числом*, приводит, как известно, к заключению, что число элементов в периоде должно быть равно $2n^2$, где n — главное квантовое число, равное номеру периода. Это теоретическое решение задачи о длине периодов, а следовательно, и о строении периодической системы в целом, совпадает с реальным строением системы Д. И. Менделеева только в самом ее начале. Число элементов в первом и втором периодах системы Менделеева действительно равно $2n^2$ (два элемента в первом периоде и восемь во втором), длина же любого из остальных периодов не отвечает формуле $2n^2$, как это видно из следующего сопоставления:

Номер периода n	1	2	3	4	5	6
Число элементов в периоде . .	2	8	8	18	18	32
$2n^2$	2	8	18	32	50	72

Показанное здесь расхождение между формулой $2n^2$ идеальной системы и фактической длиной периодов явилось основанием многочисленных поисков иных путей для формулировки закономерности, определяющей длину периодов и строение периодической системы элементов вообще. В большинстве своем такие попытки, даже относящиеся к последнему времени [91—94], не шли дальше нахождения чисто эмпирических формулировок зависимости между порядковым номером периода в системе и его длиной (или же номером цикла из двух периодов и их длиной) вне связи с общим правилом, которому подчиняется последовательность заполнения квантовых уровней электронами с увеличением атомного номера элемента. Несколько особое место в этом отношении занимает работа Д. А. Бочвара [94], обратившего внимание на то, что длину периода можно представить в виде функции от максимального значения орбитального квантового числа l_n , «фактически реализуемого у элементов данного периода». Найдя, что длина периода L_n связана с величиной l_n соотношением

$$L_n = 2(l_n + 1)^2, \quad (1)$$

Д. А. Бочвар отмечает, что уравнение (1) можно рассматривать в качестве некоторого обобщения классической фор-

* Это справедливо для атома водорода и для атомов с малым числом электронов, а также для глубоких рентгеновских уровней многоэлектронных атомов, но далеко не всегда верно по отношению к периферическим электронам многоэлектронного атома.

мулы, выражающей максимально возможное число электронов в n -м слое (т. е. $2n^2$). Однако он не вскрывает, в чем именно состоит это обобщение и какую конкретную совокупность уровней характеризует в данном случае величина l_n . Устанавливая далее, что l_n равно неполному частному от деления номера периода на два (что дает возможность перейти от уравнения (1) к выражению длины периода в виде функции от его порядкового номера в системе), Д. А. Бочвар опять-таки не вскрывает, на чем основано и результатом какой последовательности заполнения квантовых уровней является это равенство. По-видимому, Д. А. Бочвар не заметил, что все предпосылки для того, чтобы дать ответ на эти вопросы, по существу содержались в ранее опубликованной моей работе [12], в которой при помощи группировки по сумме главного и орбитального квантовых чисел было дано новое определение общей закономерности последовательного заполнения электронами квантовых уровней с увеличением атомного номера элемента и показано существование определенной связи между этой последовательностью и границами периодов системы Д. И. Менделеева.

Как было установлено [12], действительная последовательность заполнения квантовых уровней электронами (с увеличением атомного номера элемента) подчиняется общему правилу, согласно которому сначала заполняются группы уровней с меньшим значением суммы главного n и орбитального l квантовых чисел, а затем группы уровней с большим значением $n + l$. В пределах же каждой $(n + l)$ -группы уровней заполнение происходит от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l . Эта общая последовательность заполнения квантовых уровней электронами имеет место на всем протяжении реальной периодической системы элементов. Определенным звеньям именно этой последовательности отвечают совокупности уровней, заполнение которых происходит в каждом периоде*.

* Связь между правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и энергетическими соотношениями, характерными для периферических электронов многоэлектронного атома, явствует из того общего положения, что основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном — это всегда терм с минимальным значением $n + l$ (единственное известное пока отступление от этого правила встречается у палладия [17]).

Так как все периоды начинаются заполнением s -уровня, а вместе с тем заполнением s -уровня завершается каждая $(n + l)$ -группа, то в пределах каждого периода системы Менделеева заполняются s -уровень одной $(n + l)$ -группы и все, кроме s , уровни ближайшей следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим. Последнее и представляет новое, вытекающее из описанной в работе [12] закономерности определение совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами в ряду элементов, составляющих период. Соотношение между границами заполнения $(n + l)$ -групп и границами периодов можно иллюстрировать соответственно данному определению следующей простой схемой:

$n+l=$	1	2	3	4	5	6	7	8										
	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$	$4d$	$5p$	$6s$	$4f$	$5d$	$6p$	$7s$	$5f$	$6d...$
периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII											

Покажем теперь, каким образом теоретически, на основе нового определения совокупности квантовых уровней, заполнение которых происходит на протяжении периода, решается вопрос о числе элементов в периоде.

Дискретные состояния электрона в атоме характеризуются четырьмя квантовыми числами: главным n , орбитальным l , магнитным m_l и спиновое m_s . Спиновое квантовое число m_s при данных значениях n , l , m_l принимает два значения $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$, поэтому число N_{n, l, m_l} нетождественных состояний при данных n , l и m_l равно 2. Магнитное квантовое число m_l при данных n и l принимает целочисленные значения от $m_l = -l$ до $m_l = +l$; число неодинаковых значений m_l при данных n и l равно поэтому $2l + 1$ (например, при $l = 1$ квантовое число m_l принимает три значения: $m_l = -1$, $m_l = 0$ и $m_l = +1$). Следовательно, число различных сочетаний квантовых чисел m_l и m_s при данных значениях n и l равно $2(2l + 1)$.

Будем называть n, l -подгруппой совокупность состояний, характеризующихся определенным сочетанием квантовых чисел n и l . Тогда для любой более сложной совокупности, состоящей из ряда n, l -подгрупп с последовательными и не повторяющимися в разных подгруппах значениями орбитального квантового числа от $l = 0$ до $l = x$

число N различных сочетаний четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s должно быть равно

$$N = \sum_{l=0}^x 2(2l+1) = 2(x+1)^2. \quad (2)$$

Рассмотрим несколько частных случаев подобного рода совокупностей, к которым применимо уравнение (2). Одним из них является хорошо известный случай группы всех возможных состояний с одним значением главного квантового числа n . К группе состояний с одним значением главного квантового числа приложимо уравнение (2), причем для такой группы $x = n-1$ и число N_n различных сочетаний четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s при данном n равно

$$N_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2. \quad (3)$$

Другой частный случай совокупности, также удовлетворяющий условиям, для которых имеет силу равенство (2), представляет $(n+l)$ -группа, т. е. группа всевозможных состояний с одинаковым значением $n+l$. Введем обозначение $n+l = u$. Тогда $u = n_r + 2l + 1$, где n_r — радиальное квантовое число. При постоянном нечетном u квантовое число l может принимать значения от нуля до некоторого максимального значения, при котором $n_r = 0$ или $u = 2l + 1$, откуда

$$l \leq 0,5(u-1). \quad (4)$$

Так как l и n_r могут принимать лишь целочисленные значения, то при постоянном четном u квантовое число l может принимать значения от нуля до некоторого максимального значения, при котором $n_r = 1$ или $u = 2l + 2$, и в этом случае $(u - \text{четное})^*$

$$l \leq 0,5(u-2). \quad (5)$$

Следовательно, в пределах $(n+l)$ -группы с нечетным $n+l = u$ орбитальное квантовое число может принимать значения от $l = 0$ до $l = 0,5(u-1)$, а в пределах $(n+l)$ -группы с четным $n+l = u$ соответственно от $l = 0$ до

* Из равенства $u = n_r + 2l + 1$ следует, что четность n_r и u взаимно обусловлены, а именно, если u — четно, то n_r — нечетно и наоборот. Поэтому минимальное возможное значение n_r при четном u равно не нулю, а единице.

$l = 0, 5(u-2)$. Отсюда число N_{n+l} различных сочетаний четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s при данной сумме $n+l$ равно:

1) для нечетных значений $n+l$

$$N_{n+l} = \sum_{l=0}^{\frac{u-1}{2}} 2(2l+1) = 0,5(u+1)^2; \quad (6)$$

2) для четных значений $n+l$

$$N_{n+l} = \sum_{l=0}^{\frac{u-2}{2}} 2(2l+1) = 0,5u^2. \quad (7)$$

Система $(n+l)$ -групп уровней с указанием значений N_{n+l} [максимальное число электронов в $(n+l)$ -группе] показана в табл. 2 (стр. 29).

Совокупность квантовых уровней, заполняемых электронами в пределах одного периода, включающая, согласно приведенному выше определению, s -уровень одной $(n+l)$ -группы и все, кроме s , уровни ближайшей, следующей $(n+l)$ -группы (со значением $n+l$, на единицу большим), также удовлетворяет условиям, для которых справедливо уравнение (2). Как видно из приведенной выше схемы, по своей структуре эта совокупность аналогична $(n+l)$ -группе.

Пусть $N_{\text{пер}}$ — число различных сочетаний четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s в пределах совокупности, включающей s -подгруппу одной $(n+l)$ -группы и все, кроме s , подгруппы ближайшей следующей $(n+l)$ -группы со значением $n+l$, на единицу большим. Очевидно, что $N_{\text{пер}}$ должно быть равно числу N_{n+l} второй из этих двух $(n+l)$ -групп.

Максимальное число электронов, занимающих в атоме некоторую определенную совокупность квантовых уровней, равно числу различных сочетаний значений четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s в пределах данной совокупности. Следовательно, максимальное число электронов, занимающих s -подгруппу одной $(n+l)$ -группы, и все, кроме s , подгруппы следующей $(n+l)$ -группы, должно быть равно $N_{\text{пер}}$, а так как эта совокупность подгрупп заполняется электронами в ряду элементов, составляющих период, то число элементов в периоде также должно быть равно $N_{\text{пер}}$.

Так как, далее, номер периода равен главному квантовому числу s -уровня, заполнением которого начинается

период, то число $N_{\text{пер}}$ может быть представлено в виде функции от номера периода n заменой величины u в уравнениях (6) и (7) на $n + 1$, где n — номер периода. При этом для нечетных значений n (и, следовательно, четных значений $n + 1$) необходимо воспользоваться уравнением (7), а для четных значений n соответственно уравнением (6). Такая подстановка дает:

1) для нечетных значений n

$$N_{\text{пер}} = \sum_{l=0}^{\frac{n-1}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+1)^2; \quad (8)$$

2) для четных значений n

$$N_{\text{пер}} = \sum_{l=0}^{\frac{n}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+2)^2. \quad (9)$$

Нетрудно убедиться в том, что уравнения (8) и (9) дают решения, полностью совпадающие с фактической длиной всех периодов системы Менделеева (таблица).

Совокупности подгрупп, заполняемых электронами на протяжении периода системы Д. И. Менделеева

Периоды	s-Подгруппа со значением $n + l$, равным номеру периода	Все, кроме s, подгруппы со значением $n + l$, на единицу больше, чем номер периода			$N_{\text{пер}}$
I	1s	Нет			2
II	2s	—	—	2p	8
III	3s	—	—	3p	8
IV	4s	—	3d	4p	18
V	5s	—	4d	5p	18
VI	6s	4f	5d	6p	32
VII	7s	5f	6d	7p	32

Таким образом, определение совокупности подгрупп квантовых уровней, заполнение которых происходит в границах одного периода, основанное на установлении общей закономерности последовательного, с увеличением атомного номера элемента, заполнения электронами $(n + l)$ -групп, дает однозначное теоретическое решение вопроса о длине периода как функции его порядкового номера в си-

стеме. Это решение является следствием следующего общего правила: с увеличением атомного номера элемента в каждом периоде происходит заполнение электронами s -уровня $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, и всех, кроме s (если они есть), уровней $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода

Выводы

1. С увеличением атомного номера элемента электроны заполняют квантовые уровни последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l .

2. В каждом периоде системы Д. И. Менделеева происходит заполнение электронами s -подгруппы со значением $n + l$, равным номеру периода, и всех, кроме s , подгрупп со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода.

3. Число элементов в периоде системы Д. И. Менделеева равно максимальному числу электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули совокупность квантовых уровней, определение которой дано в п. 2.

О ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩЕЙ ДЛИНУ ПЕРИОДОВ СИСТЕМЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА [21]

Вопрос о закономерности, определяющей длину периодов, а следовательно, и общее строение периодической системы элементов, привлекает к себе пристальное внимание химиков, не удовлетворяющихся по ряду веских причин тем теоретическим освещением этого вопроса, которое давала ему до последнего времени в атомной физике классическая теория так называемой идеальной системы элементов. В самом деле, реальная периодическая система в свете этой теории оказывается в большей своей части аномальной вследствие многочисленных и весьма значительных отступлений от нормального, отвечающего идеализированной теоретической схеме порядка последовательного с увеличением атомного номера элемента заполнения квантовых уровней электронами. Границы же периодов и их внутреннее строе-

ние тесно связаны именно с последовательностью, в которой происходит это заполнение. Поэтому классическая теория не могла дать однозначного ответа на вопрос о строении периодической системы в целом, вернее, она давала на него такой ответ ($L = 2n^2$, где L — длина периода, а n — главное квантовое число), который совпадал с реальным строением системы лишь в самой начальной ее части, ибо только у первых двух периодов фактическая их длина (т. е. число элементов в периоде) оказывается действительно равной $2n^2$, где n — номер периода, равный главному квантовому числу уровней, заполняемых электронами у элементов данного периода.

Естественно, что химик, имеющий дело с реальной периодической системой элементов и глубоко убежденный в том, что периодический закон Д. И. Менделеева представляет собой один из важнейших законов природы, что этот закон отражает действительные, объективные свойства и взаимосвязи химических элементов, не может удовлетвориться таким теоретическим объяснением строения периодической системы, которое рассматривает его как результат нагромождения случайных отступлений от некоей идеальной теоретической схемы. В этом можно видеть причину многочисленных, продолжающихся до самого последнего времени попыток найти другую формулировку закономерности, определяющей длину периодов и строение периодической системы, отправляющуюся не от идеализированной схемы, а обобщающую реальное, фактическое строение системы Д. И. Менделеева. Однако в большинстве своем эти попытки [91—94] не шли дальше отыскания чисто эмпирических формулировок зависимости между номером периода и его длиной (или между номером цикла из двух смежных периодов и их длиной). Примером такого рода формулировки из числа сравнительно недавно опубликованных [93] может быть следующая:

$$L = \frac{[2n + 3 + (-1)^n]^2}{8}. \quad (1)$$

Здесь L — длина и n — номер периода. Характерно, что никакого обоснования или объяснения физического смысла этой формулы ее автор не приводит.

Д. А. Бочвар [94] предложил «формальное правило для вычисления длин периодов» в такой форме:

$$L_N = 2(q_N + 1)^2, \quad (2)$$

где L — длина периода, а q_N — неполное частное от деления номера периода на два. Эту формулировку автор связывает с равенством $q_N = l_n$, где l_n — максимальное значение орбитального квантового числа, «фактически реализуемого у элементов данного периода», и с зависимостью длины периода L_n от величин l_n :

$$L_n = 2(l_n + 1)^2. \quad (3)$$

Указывая, что уравнение (3) можно рассматривать в качестве некоторого обобщения формулы, выражающей максимальное число электронов в n -м слое (т. е. $2n^2$), Д. А. Бочвар не вскрывает, в чем же именно состоит это обобщение, и совершенно обходит вопрос о причинах равенства $q_N = l_n$, позволяющего перейти от уравнения (3) к уравнению (2). Поэтому, хотя у него и фигурирует такая существенная характеристика совокупности квантовых уровней, как максимальное значение орбитального квантового числа, все же и эта формулировка остается чисто эмпирической и не вскрывает связи между строением периодической системы и общей закономерностью последовательного заполнения электронами квантовых уровней с увеличением атомного номера элемента.

Между тем можно показать, что действительное строение периодической системы является следствием вполне определенной, реальной закономерности последовательного (с увеличением атомного номера элемента) заполнения квантовых уровней электронами, причем определенные звенья этой последовательности отвечают периодам системы Менделеева на всем ее протяжении.

Общее положение относительно очередности заполнения квантовых уровней электронами при увеличении атомного номера элемента состоит в том, что каждый вновь присоединяющийся электрон занимает (в основном состоянии атома) наиболее глубокий из возможных для него без нарушения запрета Паули энергетических квантовых уровней. Однако надо подчеркнуть, что сам по себе принцип запрета еще ничего не говорит о том, какая именно последовательность квантовых уровней удовлетворяет требованию минимума энергии.

Раньше в качестве отправной точки для суждения о связи между энергией и квантовыми характеристиками электронных уровней пользовались спектром атома водорода, энергия E_H уровней которого в первом приближении опре-

деляется значением суммы радиального n_r и орбитального l квантовых чисел или, что то же, главным квантовым числом n (равным $n_r + l + 1$):

$$-E_n = \frac{2\pi^2 me^4}{(n_r + l + 1)^2 \hbar^2} = \frac{2\pi^2 me^4}{n^2 \hbar^2}. \quad (4)$$

Поэтому считалась *нормальной* такая последовательность, при которой сначала заполняются уровни с меньшим значением главного квантового числа n , а затем уровни с большим значением n . Исходя из того же представления о преимущественной зависимости энергии от главного квантового числа и связанного с этим представления об энергетической близости уровней с одинаковым значением n , считали, что *нормальное* образование замкнутой электронной конфигурации, соответствующей окончанию построения «слоя» электронной оболочки многоэлектронного атома, должно иметь место при окончании заполнения электронами каждой n -группы, т. е. группы из всех возможных квантовых уровней с одинаковым значением главного квантового числа.

Эти представления о нормальной последовательности заполнения квантовых уровней электронами и нормальном образовании замкнутых электронных конфигураций и были положены в основу упомянутой выше теории идеальной системы элементов [78], отвечающей некоторому воображаемому идеальному порядку заполнения слоев электронной оболочки [63], под которым подразумевается последовательное заполнение электронами n -групп квантовых уровней в направлении от меньшего значения главного квантового числа к большему. Совокупность квантовых уровней, заполняемых в ряду элементов, принадлежащих к одному периоду, по этой теории представляет собой n -группу, т. е. совокупность всех уровней с одним значением главного квантового числа n . В действительности, как уже сказано, такая последовательность имеет место лишь в самом начале периодической системы, и только у элементов первых двух периодов на самом деле заполняются совокупности уровней, отвечающие n -группам: в первом периоде заполняются все уровни с $n = 1$ и во втором — все уровни с $n = 2$. Границы же всех остальных периодов не совпадают с границами заполнения n -групп, и фактическая последовательность, в которой электроны заполняют квантовые уровни с увеличением атом-

ного номера элемента, резко отклоняется от той, которую принято считать нормальной с точки зрения теории идеальной системы.

Часто, но совершенно неправильно представление о воображаемом идеальном порядке заполнения квантовых уровней отождествляется с принципом запрета Паули. На деле этот принцип сводится только к утверждению, что при построении электронной оболочки атомов несколько электронов вообще не могут занимать в одном и том же атоме одинаковые квантовые уровни с одним и тем же сочетанием четырех квантовых чисел n , l , m_l , m_s , характеризующих волновую функцию электрона. Этот принцип вначале был высказан в качестве эмпирического обобщения, но затем оказалось, что, хотя и в несколько более общей форме, его можно рассматривать в качестве следствия общих квантовомеханических свойств электронов как частиц, подчиняющихся статистике Ферми. Принцип запрета приводит к заключению, что при увеличении числа электронов в электронной оболочке атома вообще должна иметь место некоторая последовательность заполнения электронами нетождественных квантовых уровней, но о том, какой должна быть эта последовательность и на каких ее этапах должны образоваться замкнутые электронные конфигурации, принцип запрета сам по себе ничего не говорит и не может сказать. Поэтому справедливо замечание А. Ф. Капустинского [92], что «... из принципа запрета Паули мы не получаем простого и однозначного ответа на вопрос о числе элементов в периоде»; но в то же время ошибочно полагать, будто бы этот принцип «... дает полное решение для первых двух периодов» [92] или что «... принцип Паули диктует необходимость слоистого строения атома и предугадывает существование коротких и длинных периодов» [95]. Фактически, говоря так о принципе Паули, имеют в виду не только один этот принцип, но и совокупность изложенных выше представлений о нормальной последовательности заполнения уровней и нормальном образовании замкнутой электронной конфигурации, отвечающих воображаемой идеальной системе элементов.

В этой путанице понятий повинны не только химики. Она допускается и при изложении теории периодической системы в курсах атомной физики. Так, например, в книге Э. В. Шпольского [63] общая закономерность последова-

тельного заполнения электронами квантовых уровней и образования замкнутых электронных конфигураций описана так: «Из сказанного видно, что принцип Паули дает следующую картину построения электронной оболочки атомов, объясняющую периодичность системы элементов. Каждый вновь присоединяющийся электрон связывается в состоянии с наименьшими возможными квантовыми числами. Эти электроны постепенно заполняют оболочку с одним и тем же главным квантовым числом n . Когда число их достигает максимальной для данного n величины, т. е. $2n^2$, построение оболочки заканчивается, причем получается устойчивая структура (благородный газ). Следующий электрон начинает заполнение уже новой оболочки и т. д. Идеальная периодическая система по принципу Паули должна была бы иметь строение и длины периодов, указанные в таблице». Таблица, на которую ссылается в данном случае автор приведенной цитаты, представляет систему n -групп уровней с указанием максимального числа электронов, занимающих подгруппу уровней с данными n и l и n -группу уровней с одним значением главного квантового числа n .

О том, насколько далека идеальная система, отвечающая этой воображаемой закономерности (которую совершенно неправильно считать обязательным следствием принципа запрета), от реальной периодической системы элементов, можно судить, например, по тому, что благородными газами, в ней, кроме гелия и неона, должны бы быть никель и неодим, т. е. элементы с атомными номерами 28 и 60.

Рассматривая с позиций этой теории фактическую, реальную последовательность заполнения уровней и действительное строение периодической системы элементов, говорят о нарушениях правильности в порядке заполнения уровней, о так называемых *аномалиях* реальной периодической системы. С точки зрения этой теории представляется аномальным, например, то, что благородными газами на самом деле являются элементы с атомными номерами 18, 36, 54 и 86, т. е. аргон, криптон, ксенон и радон, а не никель и неодим с атомными номерами 28 и 60.

Ошибочность такой трактовки становится особенно ясной, если вспомнить слова Энгельса о том, что «... в теоретическом естествознании нельзя конструировать связей и вносить их в факты, а надо извлекать их из фактов и, найдя, доказывать их, насколько это возможно, опытным путем» [69]. Поэтому не случайно теория идеальной системы, являющая-

ся типичным примером конструирования связей и внесения их в факты, а не извлечения из фактов, оказалась совершенно бессильной дать однозначное решение вопроса о длине периодов и о закономерности строения реальной периодической системы элементов вообще.

Характерно, что еще Зоммерфельд [78] подчеркивал то обстоятельство, что идеальная система элементов не представляет интереса ни для химиков, ни для спектроскопистов, имеющих дело с периферической частью электронной оболочки, и что она пригодна лишь для объяснения закономерностей, относящихся к глубоким рентгеновским уровням. Вместе с тем Зоммерфельд пытался представить некоторый воображаемый физический процесс, при котором осуществлялась бы на самом деле последовательность заполнения электронами n -групп уровней. Для этого надо было бы к голому (без электронов) ядру атома одного из самых тяжелых элементов (например, с $Z = 100$) присоединять последовательно по одному электрон за электроном; тогда заполнение квантовых уровней электронами происходило бы в порядке, отвечающем идеальной схеме (и то не на всем ее протяжении, так как по мере уменьшения разности между зарядом ядра и числом присоединенных электронов возникли бы отклонения).

Естественно, что такой воображаемый процесс не может служить удовлетворительной основой для объяснения строения реальной периодической системы (за исключением самой начальной ее части) потому, что химические свойства элементов преимущественно связаны с поведением внешних электронов. Это обстоятельство было ясно Зоммерфельду, но так как общая закономерность последовательного заполнения квантовых уровней при переходе от элемента к элементу тогда не была известна, то приходилось ограничиваться описанием схемы воображаемого идеального процесса, который по своему физическому смыслу не в состоянии вскрыть закономерность, лежащую в основе строения реальной периодической системы, обусловленного энергетическими соотношениями между квантовыми уровнями периферических электронов. Если, однако, в трактовке Зоммерфельда идеальная последовательность заполнения уровней все еще сохраняла значение теоретической схемы некоторого объективного процесса, то в последующем при описании этой последовательности стали пользоваться другим представлением о таком идеальном построении электронной оболочки

атомов, при котором «отсутствует взаимодействие между электронами». Это допущение отсутствия взаимодействия между электронами в одном и том же атоме превращает рассуждения об идеальной системе элементов по существу в некую идеалистическую фикцию, ибо объективные свойства электронной оболочки многоэлектронных атомов немыслимы без взаимодействия между электронами.

Таким образом, становится ясной причина несостоятельности теоретической схемы воображаемой идеальной системы элементов и, в частности, ее неспособность дать однозначное теоретическое решение вопроса о длине периодов.

Энергия внешних электронов у реальных многоэлектронных атомов в большей степени зависит от орбитального квантового числа по сравнению с тем, что имеет место в случае атома водорода, энергия состояний которого в первом приближении определяется суммой радиального n_r и орбитального l квантовых чисел или главным квантовым числом, равным $n_r + l + 1$. Повышение относительной роли орбитального квантового числа в определении уровня энергии характеризует общую специфику энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов у многоэлектронных атомов, особенно в области состояний, включающей основное и близкие к основному возбужденные состояния.

Эта специфика ярко проявляется в спектрах многоэлектронных атомов. Так, например, зависимость энергии $E_{\text{щ}}$ состояний нейтральных атомов щелочных элементов от квантовых чисел n и l может быть представлена аналогично уравнению (4) следующим образом:

$$-E_{\text{щ}} = \frac{2\pi^2 me^4}{[n_r + l + 1 - f(l)]^2 h^2} = \frac{2\pi^2 me^4}{n^{*2} h^2}. \quad (5)$$

Здесь сумма $n_r + l + 1 - f(l)$ играет роль эффективного квантового числа n^*

$$n^* = n_r + l + 1 - f(l), \quad (6)$$

определяющего энергию в зависимости от значений n и l . Входящая в эту сумму функция $f(l)$ зависит от орбитального квантового числа, причем $\Delta f(l)/\Delta l$ всегда меньше нуля. Отсюда следует, что $\Delta n^*/\Delta l$ при $n_r = \text{const}$ всегда больше, чем $\Delta n^*/\Delta n_r$ при $l = \text{const}$. Эта разница наиболее резко выступает в интервале невысоких значений l .

Конкретным выражением общей специфики энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов в электронной оболочке многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном является, как это было показано автором настоящей работы на примере спектров щелочных элементов [17], тот факт, что близкие к основному спектральные термы (т. е. близкие к основному уровню энергии внешнего электрона) у многоэлектронных атомов находятся в гораздо более тесной и прямой связи с суммой главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояние внешнего электрона, чем с главным квантовым числом тех же термов (см. рис. 2 на стр. 63 и рисунке на стр. 45).

Большая связь близких к основному уровней энергии внешнего электрона у многоэлектронных атомов с суммой главного и орбитального квантовых чисел, чем с главным квантовым числом, приводит к тому, что в спектрах нейтральных атомов с одним излучающим электроном основной терм почти у всех без исключения элементов является термом с минимальным значением суммы квантовых чисел $n + l$ (но далеко не всегда с минимальным n). Поэтому, *если электрон присоединяется к однократно ионизированному атому ($X^+ + e^- \rightarrow X$), то он занимает в основном состоянии всегда уровень с минимальным возможным для него (без нарушения принципа Паули) значением суммы квантовых чисел $n + l$; исключения из этого правила (как у палладия) единичны.*

Эта общая специфика энергетических соотношений между квантовыми уровнями внешних электронов у многоэлектронных атомов и лежит в основе действительной закономерности последовательного с увеличением атомного номера элемента заполнения квантовых уровней электронами, которая обуславливает строение реальной периодической системы и длину каждого из ее периодов. Закономерность эта была определена ранее автором [12, 14, 15] следующим образом: с увеличением атомного номера элемента заполнение электронами квантовых уровней происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного n и орбитального l квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим значением n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l . Действительная, реальная, а не идеализированная периодичность

элементов обусловлена именно этой последовательностью заполнения $(n + l)$ -групп и образованием замкнутых электронных конфигураций на определенных этапах этой последовательности.

Следовательно, для теоретического решения вопроса о числе элементов в периодах необходимо, во-первых, определить максимальное число электронов, которые могут занять уровни каждой $(n + l)$ -группы, т. е. уровни с одинаковым данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел и, во-вторых, установить взаимоотношение между границами заполнения электронами $(n + l)$ -групп и границами периодов.

Максимальное число электронов $(n + l)$ -группы уровней определяется исходя из общих квантовомеханических положений (принцип запрета и число возможных нетождественных сочетаний четырех квантовых чисел) как и в случае n -группы.

Так как при данных значениях n и l возможны $(2l + 1)$ различных значений квантового числа m_l [например, при $l = 2$ возможны два положительных (+2 и +1), два отрицательных (−2 и −1) значения m_l и одно значение m_l , равное нулю], а, кроме того, каждому значению m_l отвечают два состояния с $m_s = +\frac{1}{2}$ и $m_s = -\frac{1}{2}$, то число $N_{n,l}$ всех состояний при данных n и l равно

$$N_{n,l} = 2(2l + 1). \quad (7)$$

В группе состояний с одинаковым значением суммы $n + l$ возможные значения орбитального квантового числа l ограничиваются условием [12]:

$$l \leq n - 1 \quad \text{или} \quad l \leq \frac{(n + l) - 1}{2}. \quad (8)$$

Но так как l , кроме того, может принимать лишь целочисленные значения, то максимальное значение l в соответствующей $(n + l)$ -группе может быть точно равно $\frac{(n + l) - 1}{2}$ только в том случае, если $(n + l)$ — число нечетное. Если же $(n + l)$ — число четное, то максимальное значение l в такой $(n + l)$ -группе не может быть точно равным $\frac{(n + l) - 1}{2}$ и в этом случае оно равно ближайшему целому числу, не превышающему $\frac{(n + l) - 1}{2}$. Это обстоятельство

приводит к тому, что максимальное значение l в $(n + l)$ -группе уровней одинаково для двух смежных $(n + l)$ -групп, одна из которых имеет нечетное значение $n + l$, а вторая на единицу большее четное значение $n + l$ (табл. 1).

Т а б л и ц а 1
Максимальное значение орбитального квантового числа
в $(n + l)$ - группах квантовых уровней

$n + l$	Максимальное значение l		Символ подгруппы с максимальным значением l в $(n + l)$ -группе с данным значением $n + l$
	рассчитанное по формуле $\frac{(n + l) - 1}{2}$	ближайшее целое значение, но не большее $\frac{(n + l) - 1}{2}$	
1	0	0	1s
2	(0,5)	0	2s
3	1	1	2p
4	(1,5)	1	3p
5	2	2	3d
6	(2,5)	2	4d
7	3	3	4f
8	(3,5)	3	5f

Таким образом, возможные значения l в $(n + l)$ -группах с четным значением $n + l$ можно выразить формулой

$$l \leq \frac{(n + l) - 2}{2}. \quad (9)$$

В пределах каждой $(n + l)$ -группы l может принимать, следовательно, целочисленные значения от нуля до $\frac{(n + l) - 1}{2}$ в случае нечетного значения $n + l$ и от нуля до $\frac{(n + l) - 2}{2}$ для четного значения $n + l$. Соответственно общее число возможных сочетаний N_{n+l} четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s в пределах одной $(n + l)$ -группы должно определяться разными формулами для четных и нечетных значений $n + l$, а именно:

1) для нечетных значений $n + l$

$$N_{n+l} = \sum_{l=0}^{\frac{(n+l)-1}{2}} 2(2l + 1) = 0,5 (n + l + 1)^2; \quad (10)$$

2) для четных значений $n+l$

$$N_{n+l} = \sum_{l=0}^{\frac{(n+l)-2}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+l)^2. \quad (11)$$

В общем виде, если x — максимальное значение орбитального квантового числа некоторого конечного множества состояний, которое складывается из ряда n, l -подгрупп с последовательными (различающимися на единицу) и не повторяющимися в разных подгруппах значениями l от $l=0$ до $l=x$, то число N различных сочетаний четырех квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) для такого множества равно

$$N = \sum_{l=0}^x 2(2l+1) = 2(x+1)^2. \quad (12)$$

Таковыми множествами, в частности, и являются $(n+l)$ -группы, для которых, как установлено, величина x определяется в зависимости от четности суммы $n+l$ или выражением $\frac{(n+l)-1}{2}$, или же $\frac{(n+l)-2}{2}$. Другим частным случаем конечного множества квантовых уровней, удовлетворяющего условиям, для которых справедливо уравнение (12), являются n -группы; в этом случае $x = n-1$ и $N_n = 2n^2$ независимо от четности или нечетности n . Из дальнейшего изложения будет видно, что совокупность квантовых уровней, заполнение которых происходит в пределах одного периода, также представляет частный случай конечного множества, удовлетворяющего условиям, для которых сохраняется равенство (12). Таким образом, все бесконечное множество дискретных состояний, характеризующихся любыми значениями четырех квантовых чисел, может разбиваться на классы взаимно непересекающихся конечных подмножеств разными способами, удовлетворяющими условиям, при которых для каждого конечного подмножества имеет силу равенство (12). При этом с помощью $(n+l)$ -группировки квантовых уровней довольно просто разрешается задача нахождения такого правила разбиения, которое дает совокупности уровней, заполняемых электронами в пределах периода системы Д. И. Менделеева.

В табл. 2 (стр. 29) показана система $(n + l)$ -групп квантовых уровней в обычных символах с указанием максимального числа электронов в каждой n, l -подгруппе и в $(n + l)$ -группе. Как видно из этой таблицы, максимальное число электронов, заполняющих уровни одной $(n + l)$ -группы, изменяется с увеличением $n + l$ не непрерывно, а ступенями, давая последовательность 2, 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.

Т а б л и ц а 2

Последовательность заполнения электронами
 $(n + l)$ -групп квантовых уровней (с увеличением
атомного номера элемента)

$n + l$	$l = 3$	$l = 2$	$l = 1$	$l = 0$
1	—	—	—	H— He
2	—	—	—	Li— Be
3	—	—	B— Ne	Na— Mg
4	—	—	Al— Ar	K— Ca
5	—	Sc—Zn	Ga— Kr	Rb— Sr
6	—	Y—Cd	In— Xe	Cs— Ba
7	La—Yb	Lu—Hg	Tl— Rn	Fr— Ra
8	Ac—(Eka — —Yb)	—	—	—

Примечание. Жирным шрифтом показаны элементы, завершающие периоды системы Д. И. Менделеева, а курсивом — элементы, у которых заканчивается заполнение $(n + l)$ -групп уровней. От показанной в этой таблице последовательности встречаются весьма небольшие отклонения у отдельных элементов (например, у La и Ac); более полная таблица с указанием всех таких отклонений была приведена в другой работе автора [12] (см. табл. 2 на стр. 15).

Для того чтобы выяснить связь этой последовательности с периодами системы Д. И. Менделеева, необходимо определить, в каком соотношении находятся границы заполнения электронами $(n + l)$ -групп уровней и границы периодов, т. е. установить, на каких этапах последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней образуются замкнутые электронные конфигурации благородных газов. Ответ на этот вопрос дает сопоставление системы $(n + l)$ -групп уровней с последовательностью элементов, расположенных в порядке возрастающего атомного номера. Такое сопоставление (см. табл. 2) позволяет установить следующее общее правило относительно совокупности квантовых уровней, заполнение которых происходит на протяже-

нии периода: в пределах одного периода системы Менделеева заполняется электронами s -подгруппа одной $(n + l)$ -группы и все, кроме s -, подгруппы следующей, ближайшей $(n + l)$ -группы. Этому правилу подчиняются все периоды хотя, первый период и представляет ту особенность, что он начинается и заканчивается в пределах одной, первой $(n + l)$ -группы, ибо вторая $(n + l)$ -группа не имеет других подгрупп, кроме s . Все же остальные периоды начинаются (у щелочного элемента) с заполнения s -уровня одной $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, и заканчиваются (у благородного газа) заполнением p -уровней следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$ на единицу больше номера периода.

Вследствие этого общего, сохраняющегося на всем протяжении периодической системы соотношения между границами периодов и границами заполнения $(n + l)$ -групп, совокупности уровней, заполняемых в пределах одного периода, во всех случаях оказываются по своей структуре (в смысле ряда значений орбитального квантового числа l , а значит, и по числу n , l -подгрупп) аналогичными той $(n + l)$ -группе, уровни которой заполняются в конце соответствующего периода. Так, например, первый период заканчивается у гелия заполнением уровня $1s$, принадлежащего к первой $(n + l)$ -группе ($n + l = 1$); число элементов в этом периоде равно максимальному числу электронов в первой $(n + l)$ -группе (два элемента). Второй период заканчивается у неона заполнением уровней $2p$, принадлежащих к третьей $(n + l)$ -группе ($n + l = 3$); число элементов в этом периоде равно максимальному числу электронов в третьей $(n + l)$ -группе (8 элементов). Третий период заканчивается у аргона заполнением уровней $3p$, принадлежащих к четвертой $(n + l)$ -группе; число элементов в этом периоде равно максимальному числу электронов четвертой $(n + l)$ -группы (8 элементов). Четвертый период заканчивается у криптона заполнением уровней $4p$, принадлежащих к пятой $(n + l)$ -группе; число элементов в этом периоде равно максимальному числу электронов пятой $(n + l)$ -группы (18 элементов) и т. д. Это соотношение можно иллюстрировать также схемой, приведенной на стр. 91. Формулы (8) и (9), (на стр. 94) вытекающие из этой закономерности, дают длину периода в виде функции от номера периода.

Нетрудно видеть, что эмпирические формулы, предлагавшиеся ранее для описания зависимости между номером

периода и числом элементов в периоде, могут быть легко приведены к данному виду; надо лишь написать каждую из таких эмпирических формул отдельно для четных и отдельно для нечетных значений порядкового номера периода и сделать простые сокращения.

Выводы

1. Теоретическое решение вопроса о длине периодов системы Д. И. Менделеева требует однозначного определения совокупности квантовых уровней, которые заполняются электронами в ряду элементов, принадлежащих к одному периоду.

2. Классическая теория так называемой идеальной системы элементов, основанная на представлении о преимущественной зависимости уровня энергии внешних электронов от главного квантового числа, приводила к неправильному определению совокупности уровней, заполняемых на протяжении периода (как группы уровней с одним значением n), и поэтому не могла дать однозначного теоретического решения вопроса о длине периодов.

3. Трактовка отвечающей идеальной системе последовательности заполнения уровней (и образования замкнутых электронных конфигураций) как следствия запрета Паули ошибочна и приводит к неверному представлению о связи между закономерностями строения электронной оболочки атомов и реальной периодической системой элементов.

4. Действительная закономерность последовательного (с увеличением атомного номера элемента) заполнения электронами квантовых уровней обусловлена общей спецификой энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов у нейтральных многоэлектронных атомов в основном и близких к основному состояниях. Конкретным выражением этой специфики является большая зависимость уровня энергии внешнего электрона многоэлектронного атома в основном и близких к основному возбужденных состояниях от значения суммы главного и орбитального квантовых чисел, чем от одного главного квантового числа.

5. Последовательность заполнения электронами квантовых уровней с увеличением атомного номера элемента подчиняется правилу, согласно которому сначала заполняются

группы уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, а затем группы уровней с большим значением $n + l$. В пределах каждой $(n + l)$ -группы имеет место также определенная последовательность заполнения n , l -подгрупп от меньшего n и большего l к большему n и меньшему l .

6. Между границами заполнения $(n + l)$ -групп и границами периодов существует соотношение, позволяющее дать следующее однозначное определение совокупности уровней, заполнение которых происходит в ряду элементов, составляющих период системы Д. И. Менделеева: в каждом периоде заполняются s -подгруппа одной $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$, равным номеру периода) и все, кроме s , подгруппы ближайшей следующей $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода).

7. Показано, что уравнения, выражающие зависимость между номером периода в системе и его длиной, могут быть выведены теоретически из приведенного в п. 6 определения совокупности квантовых уровней, заполнение которых происходит в ряду элементов, составляющих период.

О ФУНКЦИОНАЛЬНОМ ВЫРАЖЕНИИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ АТОМОВ [96]

При помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел ранее [12, 13, 15] были сформулированы правила, которым подчиняется очередность заполнения уровней электронами (с увеличением атомного номера элемента) на всем протяжении периодической системы: а) с увеличением Z электроны сначала заполняют группы уровней с меньшим значением суммы главного n и орбитального l квантовых чисел, а затем группы уровней с большим значением $n + l$; б) в пределах каждой $(n + l)$ -группы сначала заполняются подгруппы с меньшим значением n и большим l , а затем подгруппы с большим n и меньшим l ; в) заполнение уровней каждой $(n + l)$ -группы завершается s -электронами, после чего происходит переход к заполнению уровней следующей $(n + l)$ -группы, со значением $n + l$, на единицу большим. Все эти правила могут быть обобщены и выражены одной общей формулировкой, определяющей последовательность n, l -подгрупп в виде

некоторой квантовой функции $\varphi(n, l)$, аргументами которой являются квантовые числа n и l , а значения функции возрастают с изменением n и l соответственно очередности заполнения n, l -подгрупп в периодической системе. Одним из возможных выражений такой квантовой функции является следующее:

$$\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}. \quad (1)$$

Значения $\varphi(n, l)$ в интервале от $\varphi(n, l) = 1$ до $\varphi(n, l) = 8$, рассчитанные по формуле (1), приведены в табл. 1.

Пользуясь функцией $\varphi(n, l)$, закономерность, определяющую последовательность заполнения n, l -подгрупп квантовых уровней электронами с увеличением атомного номера элемента, можно выразить так: *с увеличением Z электроны заполняют n, l -подгруппы квантовых уровней в порядке последовательно возрастающих значений кванто-*

вой функции $\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}$.

Сопоставляя значения $\varphi(n, l)$ каждой n, l -подгруппы с периодом системы Д. И. Менделеева, на протяжении которого происходит заполнение электронами этой подгруппы, можно видеть, что *целая часть $\varphi(n, l)$ всегда равна номеру соответствующего периода.*

Для разделения $\varphi(n, l)$ на целую часть и дробную долю можно написать уравнение (1) так:

$$\varphi(n, l) = n + l - 1 + \frac{1}{2l + 1}. \quad (2)$$

При любом значении l больше нуля член $\frac{1}{2l + 1}$ представляет дробную долю $\varphi(n, l)$, а сумма остальных членов $(n + l - 1)$ — целую часть. В случае же s -уровней (т. е. при $l = 0$) член $\frac{1}{2l + 1}$ равен единице и целая часть $\varphi(n, l)$ становится равной $n + l$, т. е. на единицу больше целой части $\varphi(n, l)$ всех других (кроме s) n, l -подгрупп данной $(n + l)$ -группы. Другими словами, одинаковое значение целой части $\varphi(n, l)$ имеют s -уровень одной $(n + l)$ -группы и

**Последовательность заполнения n, l -подгрупп
и соответствующие им значения функции $\varphi(n, l)$
по формуле (1)**

$n + l$	l	Символ подгруппы	Значения $\varphi(n, l)$	Периоды
1	0	1s	1	I
2	0	2s	2	} II
3	1	2p	$2\frac{1}{3}$	
3	0	3s	3	} III
4	1	3p	$3\frac{1}{3}$	
4	0	4s	4	} IV
5	2	3d	$4\frac{1}{5}$	
5	1	4p	$4\frac{1}{3}$	
5	0	5s	5	} V
6	2	4d	$5\frac{1}{5}$	
6	1	5p	$5\frac{1}{3}$	
6	0	6s	6	} VI
7	3	4f	$6\frac{1}{7}$	
7	2	5d	$6\frac{1}{5}$	
7	1	6p	$6\frac{1}{3}$	
7	0	7s	7	} VII
8	3	5f	$7\frac{1}{7}$	
8	2	6d	$7\frac{1}{5}$	
8	1	7p	$7\frac{1}{3}$	

все, кроме s , уровни $(n + l)$ -группы со значением $n + l$ на единицу большим. Ранее было показано, что заполнение именно такой совокупности уровней завершается образованием замкнутой электронной конфигурации благородного газа.

Сказанное позволяет дать при помощи функции $\varphi(n, l)$ следующее однозначное определение совокупности квантовых уровней, заполнение которых происходит на протяжении одного периода системы Менделеева: *в каждом периоде системы Менделеева электроны заполняют квантовые уровни с одним значением целой части квантовой функции*

$$\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}, \text{ равным номеру периода.}$$

Следует заметить, что особенностью описанного здесь выражения $\varphi(n, l)$ является более или менее монотонное изменение величины $\varphi(n, l)$ в пределах совокупности уровней, заполняемых электронами на протяжении периода, и сравнительно резкое изменение величины $\varphi(n, l)$ при переходе от одного периода к другому.

Выяснение присущей периодической системе Д. И. Менделеева последовательности заполнения электронами $(n + l)$ -групп уровней позволило вскрыть некоторые общие закономерности, относящиеся к атомным спектрам. В частности, было показано [17], что последовательности заполнения электронами $(n + l)$ -групп отвечает общее правило, согласно которому электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента ($X^+ + e^- \rightarrow X$) должен занимать в основном состоянии уровень с минимальным, возможным для него без нарушения запрета Паули, значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. По отношению к спектрам нейтральных атомов с одним излучающим электроном это правило означает, что основной терм в спектре таких атомов должен быть всегда термом с минимальным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

При помощи квантовой функции $\varphi(n, l)$ соответствующие правила могут быть выражены так: *а) электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента, занимает в основном состоянии уровень с минимальным, возможным для него без нарушения запрета*

Паули значением квантовой функции $\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}$;

б) основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном характеризуется минимальным

значением квантовой функции $\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}$,

где n — главное и l — орбитальное квантовые числа излучающего электрона. Эта формулировка несколько полнее, чем данная ранее, определяет положение основного терма в спектрах нейтральных атомов с одним излучающим электроном, так как указывает не только $(n + l)$ -группу, к которой должен принадлежать основной терм, но и n, l -подгруппу этой группы.

Соответственно определение уровня, занимаемого электроном, присоединяющимся к однократно ионизированному атому любого элемента ($X^+ + e^- \rightarrow X$), как уровня с минимальным значением $\varphi(n, l)$, однозначно определяет этот уровень, тогда как ранее сформулированное правило указывало лишь на принадлежность его к $(n + l)$ -группе с минимальным возможным без нарушения запрета Паули значением $n + l$. Так, например, если электрон присоединяется к однократно ионизированному атому углерода $C^+ + e^- \rightarrow C$, то к подгруппам с минимальным значением $n + l$, не занятым (или не до конца заполненным) электронами в оболочке C^+ , относятся как $2p$, так и $3s$. Минимальное же значение $\varphi(n, l)$ среди них принадлежит подгруппе $2p$, но не $3s$. Это уточнение не сопровождается увеличением числа случаев расхождения общего правила с экспериментом, ибо и при такой формулировке остается единственное известное пока исключение, встречающееся у палладия. Насколько можно судить по имеющимся в настоящее время спектральным данным, для всех остальных элементов, кроме палладия, справедливо приведенное выше правило, согласно которому электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому, занимает в основном состоянии уровень с минимальным, возможным для него без нарушения запрета Паули значением квантовой функции $\varphi(n, l)$.

Заметим в заключение, что в выражении $\varphi(n, l)$ в качестве коэффициента при l фигурирует некоторая дробь,

числитель и знаменатель которой представляют собой два возможных для данной n, l -подгруппы значения квантового числа полного момента импульса электрона $j = l \pm \frac{1}{2}$. Поэтому $\varphi(n, l)$ можно определить как сумму двух членов, одним из которых является главное квантовое число, а вторым — произведение орбитального квантового числа на отношение между двумя возможными для данного l значениями квантового числа полного момента импульса электрона.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ Z И ЧИСЛОМ s -, p -, d - И f -ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ [25]

В работе [22] было показано, что правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которому подчиняется очередность заполнения электронных уровней в атомах с увеличением Z [12, 15], приводит к определенному решению задачи о Z_l — атомном номере элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появляться первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l

$$Z_l = \frac{2}{3} l(l+1)(2l+1) + 1. \quad (1)$$

Это выражение довольно близко к уравнениям, полученным на основе статистической модели [58, 59].

Вопрос о Z_l представляет частный случай решения более общей задачи о зависимости между Z и числом N_l электронов, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме квантовые уровни с данным значением орбитального квантового числа l . Решение этой более общей задачи на основе статистического метода, как известно, было дано Ферми [90], однако полученное им выражение зависимости N_l от Z не отражает одной весьма существенной особенности, которой отличается реальная связь между этими величинами. Рассчитанная по Ферми величина N_l в области значений $Z > Z_l$ и $N_l > 1$ плавно возрастает с увеличением Z , тогда как в действительности она изменяется с ростом Z не непрерывно, а ступенями: существуют интервалы значений Z , в пределах которых N_l растет пропорционально увеличению Z (причем $\Delta N_l / \Delta Z = 1$), и такие, в которых величина N_l остается постоянной; переход от одного из таких интервалов к другому отвечает началу и окончанию заполнения электронами n , l -подгрупп квантовых уровней с данным l . Поэтому пред-

ставляет интерес возможность дать формулировку зависимости между Z и N_l на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Это правило, обобщающее фактические данные об электронных конфигурациях атомов различных элементов, состоит в том [12, 15], что заполнение квантовых уровней электронами с увеличением Z происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением $n + l$, к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы — от подгрупп

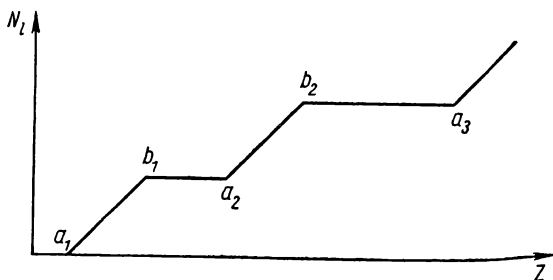


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости между Z и N_l .

с большим l к подгруппам с меньшим l . Покажем здесь, какой вид зависимости между Z и N_l вытекает из этого правила.

Представим схематически зависимость N_l от Z графиком, откладывая по оси абсцисс Z , а по оси ординат N_l , как это изображено на рис. 1. Пусть $a_1, a_2, a_3 \dots$ и т. д. — точки, вправо от которых начинается каждый раз заполнение электронами уровней отдельной n, l -подгруппы с данным l ; соответственно точки b_1, b_2, b_3 и т. д. отвечают окончанию заполнения каждой такой подгруппы. Координаты этих точек будем записывать как $N_l(a_1), Z(a_1); N_l(a_2), Z(a_2) \dots, N_l(b_1), Z(b_1)$ и т. д. Решением поставленной задачи будет нахождение $N_l(a_x), Z(a_x)$ и $N_l(b_x), Z(b_x)$ для любых l и x .

Если на отрезке от a_1 до b_1 заполняется первая подгруппа уровней с данным l , то $N_l(a_1) = 0$, а $N_l(b_1)$ должно быть равно максимальному числу электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули уровни одной n, l -подгруппы, или $N_l(a_1) = 0$ и $N_l(b_1) = 2(2l + 1)$.

Точно так же, если на отрезке $a_2 b_2$ происходит заполнение второй n , l -подгруппы с тем же l , то $N_l(a_2) = N_l(b_1) = 2(2l + 1)$, а $N_l(b_2) = N_l(a_2) + 2(2l + 1)$, или в общем виде

$$N_l(a_x) = 2(2l + 1)(x - 1); \quad N_l(b_x) = 2(2l + 1)x. \quad (2)$$

Знание правила, которому подчиняется очередность заполнения уровней с увеличением Z , позволяет придать определенный физический смысл величине x в уравнениях (2). Так как среди n , l -подгрупп с одним и тем же l , но разным n (а следовательно, и разными $n + l$) сначала заполняются уровни с наименьшим возможным для данного l значением n , равным $l + 1$, а затем уровни со значением $n = l + 2$ и т. д., то, следовательно, первой среди таких подгрупп должна заполняться подгруппа с $n - l = 1$, второй — с $n - l = 2$, третьей — с $n - l = 3$ и т. д. Поэтому величина x в уравнении (2) равна $n - l$, или, что то же, $x = n_r + 1$, где n_r — радиальное квантовое число той подгруппы уровней, которая заполняется на участке $a_x b_x$.

Переходя к определению $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$, т. е. граничных значений Z , в промежутке между которыми должна заполняться подгруппа уровней с данным l и радиальным квантовым числом $n_r = x - 1$, найдем число S_u нетождественных квантовых состояний, принадлежащих к совокупности $(n + l)$ -групп со всеми значениями $n + l$, не превышающими некоторой максимальной величины $n + l = u$. Пусть $u = 2q$, когда u четно ($q = 0, 1, 2, 3 \dots$).

Число нетождественных квантовых состояний в пределах $(n + l)$ -группы со значением $n + l = u$ равно $0,5u^2$ для четных значений u и равно $0,5(u + 1)^2$ для нечетных значений u [20, 22]. Отсюда следует, что число нетождественных квантовых состояний, принадлежащих к двум $(n + l)$ -группам, одна из которых имеет четное значение $n + l = 2q$, а другая на единицу меньшее нечетное значение этой суммы, равно $(2q)^2$. Поэтому, если u четно и равно $2q$, то

$$S_u = \sum_{q=0}^{0,5u} (2q)^2 = \frac{u(u+1)(u+2)}{6}. \quad (3)$$

Соответственно, если u нечетно и равно $2q + 1$, то

$$S_u = \sum_{q=0}^{0,5(u-1)} (2q^2) + \sum_{l=0}^{0,5(u-1)} 2(2l+1) = \frac{u^3 - u}{6} + \frac{(u+1)^2}{2}. \quad (4)$$

Если очередность заполнения уровней электронами подчиняется правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, то последней в совокупности, включающей вес $(n + l)$ -группы со значениями $n + l \leq u$, должна заполняться $(n + l)$ -группа с максимальным в данной совокупности значением $n + l = u$, а в пределах этой $(n + l)$ -группы сначала должны заполняться подгруппы с большим, а затем с меньшим l . Следовательно, заполнение подгруппы уровней с $l = l_x$ и $n + l = u$ должно начинаться после того, как из общего числа S_u нетождественных квантовых состояний с $n + l \leq u$ останутся незанятыми n, l -подгруппы со значениями $l \leq l_x$ и $n + l = u$. Суммарное число электронов, могущих занять уровни этих подгрупп, равно

$$\sum_{l=0}^{l_x} 2(2l+1) = 2(l_x+1)^2. \quad (5)$$

Поэтому можем написать

$$Z(a_x) = S_u - 2(l+1)^2. \quad (6)$$

Так как, далее, на участке $a_x b_x$ заполняются уровни одной подгруппы с данным l , то $Z(b_x) = Z(a_x) + 2(2l+1)$, откуда

$$Z(b_x) = S_u - 2l^2. \quad (7)$$

Чтобы выразить $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$ в виде функции от l и x , подставим в уравнения (6) и (7) вместо S_u соответствующие выражения (3) и (4), заменяя в них одновременно u на $2l + x$, где $x = n_r + 1$. Так как четность u и x одинакова, то

а) для четных x

$$Z(a_x) = \frac{1}{6} (2l+x)(2l+x+1)(2l+x+2) - 2(l+1)^2, \quad (8)$$

$$Z(b_x) = \frac{1}{6} (2l+x)(2l+x+1)(2l+x+2) - 2l^2; \quad (9)$$

б) для нечетных x

$$\begin{aligned} Z(a_x) = & \frac{1}{6} [(2l+x)^3 - (2l+x)] + \\ & + \frac{1}{2} (2l+x+1)^2 - 2(l+1)^2, \end{aligned} \quad (10)$$

$$Z(b_x) = \frac{1}{6} [(2l+x)^3 - (2l+x)] + \frac{1}{2} (2l+x+2)^2 - 2l^2. \quad (11)$$

В таблице приведены вычисленные по уравнениям (8) — (11) граничные значения $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$ для $l = 0, 1, 2, 3$ и $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Взяты в скобки или вообще не приводятся величины $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$, превышающие 100.

Вычисленные по уравнениям (8) — (11) граничные значения $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$

x	$l = 0$		$l = 1$		$l = 2$		$l = 3$	
	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$
1	0	2	4	10	20	30	56	70
2	2	4	12	18	38	48	88	(102)
3	10	12	30	36	70	80	(138)	—
4	18	20	48	54	(102)	(112)	—	—
5	36	38	80	86	—	—	—	—
6	54	56	(112)	(118)	—	—	—	—
7	86	88	—	—	—	—	—	—

Введем теперь обозначение $N_l(a_x \rightarrow b_x)$ для ординаты N_l в промежутке от a_x до b_x ; тогда можем написать

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = N_l(a_x) + Z - Z(a_x) = N_l(b_x) + Z - Z(b_x). \quad (12)$$

Заменяя в этом выражении $N_l(a_x)$ и $Z(a_x)$ или $N_l(b_x)$ и $Z(b_x)$ соответствующими выражениями (2) и (8)—(11), получим:

а) для четных значений x

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = 2(2l+1)x + 2l^2 + Z - \frac{1}{6}(2l+x)(2l+x+1)(2l+x+2); \quad (13)$$

б) для нечетных значений x

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = 2(2l+1)x + 2l^2 + Z - \frac{1}{6}[(2l+x)^3 - (2l+x)] - \frac{1}{2}(2l+x+1)^2. \quad (14)$$

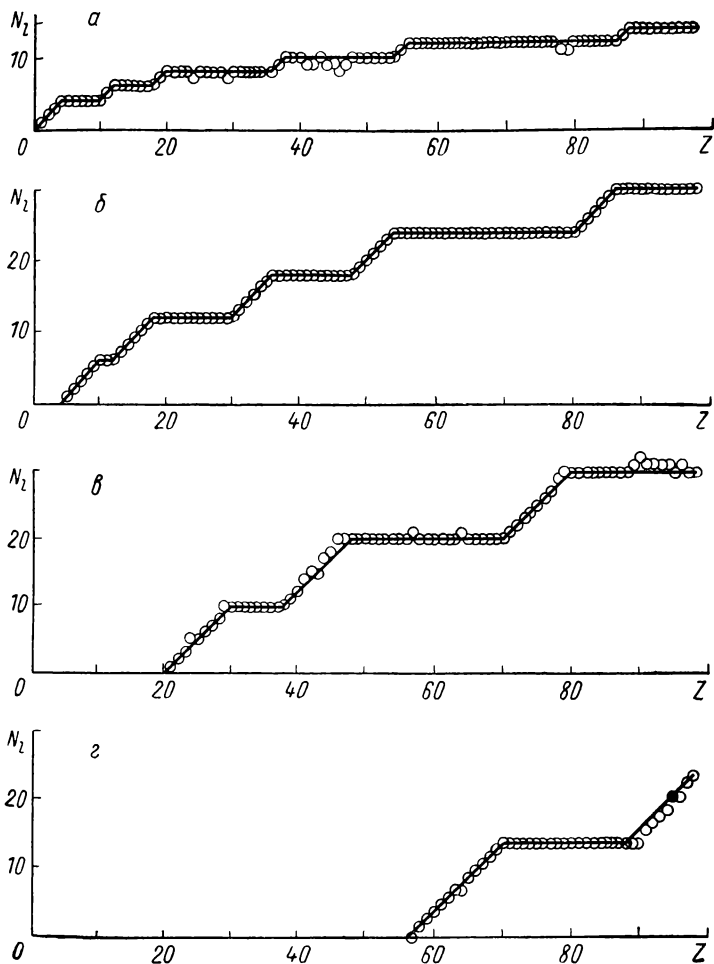


Рис. 2. Число s -, p -, d - и f -электронов в атоме как функция Z . Ломаные линии (в наклонной части) отвечают уравнениям (13) и (14), кружками показаны эмпирические значения N_l . a — s -электроны ($l=0$); $б$ — p -электроны ($l=1$); $в$ — d -электроны ($l=2$); $г$ — f -электроны ($l=3$).

Уравнения (13) и (14) * выражают зависимость N_l от Z в любом из интервалов от $Z = Z(a_x)$ до $Z = Z(b_x)$, в которых происходит заполнение уровней с данным l . В промежутках между такими интервалами $N_l = \text{const}$ и равно $N_l(a_x)$ в сторону $Z < Z(a_x)$ и равно $N_l(b_x)$ в сторону $Z > Z(b_x)$.

Сравнение вычисленных по уравнениям (13) и (14) и фактических величин N_l , приведенное на рис. 2, показывает, что действительная зависимость между Z и N_l удовлетворительно описывается этими уравнениями. Наиболее полное совпадение наблюдается для $l = 1$. Нет ни одного случая, когда бы число p -электронов, вычисленное по уравнениям (13) и (14), не совпало с фактическим. Немногие расхождения между вычисленными и фактическими величинами N_l встречаются для s -, d - и f -электронов; как видно из рис. 2, они весьма невелики.

Так как уравнения (13) и (14) являются следствием правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, то приведенное на рис. 2 сравнение вычисленных и фактических величин N_l может служить характеристикой того, насколько точно это правило отражает действительную закономерность, которой подчиняется последовательность заполнения электронных уровней в атомах с увеличением Z , обуславливающая строение периодической системы элементов.

О ПРАВИЛАХ, ФОРМУЛИРУЕМЫХ ПРИ ПОМОЩИ $(n + l)$ -ГРУППИРОВКИ КВАНТОВЫХ УРОВНЕЙ [83]

Строение периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится в тесной связи с закономерностью, определяющей последовательность заполнения электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента. Поэтому в теории периодической системы, для выяснения взаимосвязи между периодическим законом Д. И. Менде-

* Применяя несколько иной способ выражения $Z(a_x)$, аналогичный использованному в работе [47], два уравнения (13) и (14) можно преобразовать в одно

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = 2(2l + 1)x + 2l^2 + Z - \frac{1}{6}(2l + x)(2l + x + 1)(2l + x + 2) - \frac{1}{4}(2l + x + 1)[1 - (-1)^{2l+x}].$$

леева, распределением электронов в электронной оболочке по квантовым уровням и спектрами атомов представляется весьма важной формулировка правил, которым подчиняется последовательность заполнения (с увеличением Z) электронных уровней атомов.

Автором настоящей работы было показано [12, 13, 15], что подобного рода правила, действующие на всем протяжении периодической системы, могут быть сформулированы при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел и введения понятия об $(n + l)$ -группе как о совокупности квантовых состояний с одинаковым значением $n + l$.

Группировка квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел позволила легко сформулировать закономерность, которой подчиняется образование замкнутых электронных конфигураций инертных газов [14] и дать в связи с этим однозначное определение совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода системы Д. И. Менделеева. На этой основе удалось получить теоретическое решение вопроса о зависимости между номером периода в системе Менделеева и длиной периода (т. е. числом элементов в периоде) [20, 21].

Вместе с тем было выяснено, что при помощи той же $(n + l)$ -группировки квантовых состояний можно установить ряд положений, отражающих связь между строением периодической системы, обусловленным определенной последовательностью заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z , и некоторыми общими свойствами спектров нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном. Так, было показано [17—19], что энергетическая последовательность спектральных термов в области состояний, включающей основное состояние и некоторую совокупность низших возбужденных состояний нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном, во многих случаях отвечает расположению термов $(n + l)$ -группами, причем основной терм всегда имеет минимальное значение суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$, характеризующих состояние излучающего электрона.

Таким образом, обнаружено существование определенной области явлений, относящихся к строению периодической системы элементов, распределению электронов в электронной оболочке многоэлектронных атомов и их спектрам,

некоторые важные стороны взаимосвязи между которыми удастся вскрыть и формулировать при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел.

Сложение квантовых чисел n и l при рассмотрении строения периодической системы элементов в ее связи с распределением электронов в атомах было однажды применено раньше. А именно, описывая таблицу с таким расположением элементов, при котором периоды оканчиваются щелочноземельными элементами, Симмонс [4] заметил, что номер периода в этой таблице связан с максимальным значением суммы квантовых чисел $n + l$, которое получается, если вычислить эту сумму отдельно для каждого электрона в атоме соответствующего элемента. Однако никаких дальнейших выводов из отмеченного факта в этой работе не было сделано.

Между тем констатирования связи между номером периода в той или другой модификации таблицы элементов и максимальным значением одного из квантовых чисел (или суммы двух квантовых чисел), характеризующих состояние электрона в атоме, вовсе недостаточно для того, чтобы однозначно определить последовательность заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z . Это явствует, например, из того, что по отношению к периодической системе Д. И. Менделеева справедливо совершенно аналогичное утверждение, согласно которому номер периода в этой системе равен максимальному значению главного квантового числа, характеризующего уровни, занятые электронами в нейтральном невозбужденном атоме элемента, принадлежащего к данному периоду. Однако из этого обстоятельства не следует, что заполнение электронных уровней происходит всегда в очередности, отвечающей последовательному возрастанию главного квантового числа. Это же правило равенства номера периода максимальному значению n могло бы соблюдаться при самой различной последовательности заполнения уровней: оно было бы справедливо, в частности, для так называемой идеальной системы элементов, которая рассматривается часто в курсах атомной физики [87, 63] и отвечает такому воображаемому (идеальному) порядку заполнения электронных уровней, при котором последовательно заполняются n -группы (т. е. группы уровней с одним значением главного квантового числа) — от меньшего n к большему.

Точно так же связь между номером периода и максимальным значением суммы квантовых чисел $n + l$ могла бы, вообще говоря, сохраняться не только при той последовательности заполнения электронных уровней, которая имеет место в действительности, но и при другой очередности. Отсюда ясно, что содержавшееся в работе [4] указание на возможность такого расположения элементов в периодической таблице, при котором существует связь между номером периода и максимальным значением $n + l$, было далеко не равносильно определению закономерности, которой подчиняется очередность заполнения электронных уровней атомов на всем протяжении периодической системы и знание которой позволяет предсказать распределение электронов в атоме любого элемента*.

Позднее, уже после опубликования наших первых сообщений [12, 13], в которых было введено понятие о $(n + l)$ -группах и дана на этой основе формулировка общего правила, определяющего последовательность заполнения (с увеличением Z) электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней и n, l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы, появилась работа Хакала [47], воспользовавшегося суммированием квантовых чисел n и l для выражения зависимости между Z и числом электронов, занимающих в электронной оболочке атома уровни той n, l -подгруппы, которая заполняется последней в данном участке периодической системы (в том интервале значений Z , к которому принадлежит рассматриваемый элемент). Формула Хакала имеет вид:

$$Z = \frac{(n+l)(n+l+1)(n+l+2)}{6} + \\ + \frac{(n+l+1)[1 - (-1)^{n+l}]}{4} - 2(l+1)^2 + N, \quad (1)$$

* Вопрос о роли $n + l$ Симмонсом [4] был вообще затронут лишь вскользь; главным содержанием этой работы была попытка доказать якобы неудовлетворительность общепринятого способа изображения периодической системы Д. И. Менделеева и преимущество иного построения таблицы элементов; например, в реферате [97] не было упомянуто ни об отмеченном Симмонсом [4] соотношении между $n + l$ и положением периода, ни вообще о сложении n и l . Автор признателен проф. Н. Д. Соколову за указание на этот, по-видимому, первый случай суммирования n и l в связи с описанием таблицы элементов [см. сказанное позднее на стр. 67 (прим.), 164, 184 и 4—6 данной книги].

где Z — атомный номер элемента; n — главное и l — орбитальное квантовые числа n , l -подгруппы уровней, заполняемой последней в данном интервале значений Z ; N — число электронов, занимающих уровни этой подгруппы.

Формулу Хакала можно рассматривать как математическое выражение сформулированного нами ранее [12, 13] правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, хотя она и была получена не в качестве следствия этого правила, а чисто формальным математическим анализом последовательности электронных уровней, с применением экстраполяции в область, выходящую за пределы реальной периодической системы.

Как уже сказано выше, строгая формулировка общего правила, которому подчиняется последовательность заполнения электронами квантовых уровней с увеличением Z , стала возможной благодаря введению понятия об $(n + l)$ -группе как о совокупности квантовых состояний с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. Вначале эта группировка квантовых уровней была применена с целью обобщения эмпирических данных, относящихся к распределению электронов в атомах, находящихся в основном, невозбужденном состоянии (так как при рассмотрении последовательности заполнения квантовых уровней электронами с увеличением атомного номера элемента в связи со строением периодической системы всегда оперируют с совокупностью атомов различных элементов, но атомов, находящихся в основном, невозбужденном состоянии). В последующем, однако, было показано, что принцип группировки квантовых состояний по сумме главного и орбитального квантовых чисел может быть использован и для выяснения тесно связанных с периодической системой закономерностей, относящихся к многоэлектронным атомам в различных энергетических состояниях, различающихся значением квантовых чисел, характеризующих уровни, занимаемые внешним, излучающим электроном в электронной оболочке многоэлектронного атома.

$(n + l)$ -область

В настоящее время возможно достаточно отчетливо выделить ту область атомных явлений, в приложении к которым группировка квантовых состояний по сумме главного и орбитального квантовых чисел имеет вполне определенный

физический смысл, связанный с существованием в этой области довольно тесной зависимости между энергией и значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояния электрона в атоме. Для того чтобы очертить границы этой области, необходимо принять во внимание, что преимущественная зависимость энергии от главного квантового числа, наиболее ярко проявляющаяся в спектре атомов водорода, имеет место и во многих других случаях. Так, например, хорошо известно, что энергетическая последовательность глубоких рентгеновских уровней многоэлектронных атомов определяется прежде всего главным квантовым числом. Уровни энергии внешних электронов многозарядных положительных ионов (с малым числом экранирующих электронов) также находятся в преимущественной зависимости от главного квантового числа. Наконец, существует определенная область водородоподобных уровней внешнего электрона и у нейтральных многоэлектронных атомов (и ионов с небольшим положительным зарядом, например однозарядных положительных ионов); к этой области относятся состояния с большими значениями орбитального квантового числа излучающего электрона.

В большинстве случаев у нейтральных атомов с одним излучающим электроном довольно близки к водородоподобным энергетические уровни со всеми теми значениями орбитального квантового числа внешнего электрона, которые превышают максимальное значение орбитального квантового числа уровней, занятых электронами в оболочке атомного остатка. Известно, например, что в атомах, находящихся в основном, невозбужденном состоянии, электроны занимают уровни со значениями орбитального квантового числа, не превышающими $l = 3$. С этим можно сопоставить тот факт, что спектральные термы g , h и т. д. серий, отвечающие состояниям с $l > 3$, как правило, всегда водородоподобны. На участке периодической системы в интервале от $Z = 1$ до $Z = 57$ в электронной оболочке атомов (в основном состоянии) электроны занимают уровни со значениями орбитального квантового числа, не превышающими $l = 2$. Вместе с тем квантовый дефект спектральных термов f -серии ($l=3$) у подавляющего большинства элементов этого интервала значений Z (а именно, от $Z = 1$ до $Z = 55$) очень мал, и, следовательно, термы этой серии близки к водородоподобным. Сравнительно невелик также квантовый дефект d -термов у большинства элементов, атомы которых не имеют

в основном состоянии d -электронов. Наконец, в спектре лития, в атомном остатке которого нет p -электронов, близки к водородоподобным не только f - и d -, но и p -термы.

Более значительные отклонения от водородоподобности в спектрах нейтральных атомов с одним излучающим электроном наблюдаются, как правило, для термов той группы, радиальное квантовое число низшего терма которой больше нуля, что имеет место в том случае, когда в электронной оболочке атомного остатка есть заполненные электронами уровни с тем же значением l . При этом наблюдается довольно большой параллелизм между величиной квантового дефекта термов данной группы и радиальным квантовым числом низшего терма этой группы, а следовательно, и между квантовым дефектом и числом заполненных n , l -подгрупп с данным значением орбитального квантового числа в электронной оболочке атомного остатка.

Благодаря такому довольно закономерному, в общем, изменению величины квантового дефекта термов соответствующих серий в спектрах нейтральных атомов с одним излучающим электроном, по мере того как в электронной оболочке происходит заполнение каждой новой n , l -подгруппы, наблюдается все большее и большее нарушение строгой зависимости между энергией и значением главного квантового числа уровней, различающихся значением орбитального квантового числа и принадлежащих к той совокупности, которая включает основной и близкие к основному термы с небольшими значениями l . В пределах этой совокупности и состояний нейтральных многоэлектронных атомов создаются такие соотношения между уровнями внешнего электрона, при которых энергия в большей мере зависит от суммы главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояние излучающего электрона, чем от одного главного квантового числа. Эту совокупность состояний можно назвать $(n + l)$ -областью.

Существование такой $(n + l)$ -области и ее взаимоотношение с энергетической последовательностью рентгеновских уровней на примере атома калия показано на рис. 1. На этой схеме n , l -уровни расположены в системе координат, на одной из осей которой отложены значения $n + l$, а по другой n . Рентгеновские уровни обозначены буквами K , L , M , а состояния внешнего излучающего электрона нейтрального атома символами, указывающими значения главного и орбитального квантовых чисел ($4s$, $3d$, $4p$ и т. д.). Горизонтальные

сплошные линии на этой схеме отделяют совокупности рентгеновских уровней в порядке их энергетической последовательности: вниз от каждой из этих линий расположены более глубокие уровни, а вверх — менее глубокие. Крайняя справа от них сплошная вертикальная линия отделяет уровни, занятые электронами в оболочке нейтрального атома калия, находящегося в основном состоянии, от уровней,

<i>n</i>									
9									9s
8								8s	8p
7						7s	7p	7d	
6					6s	6p	6d	6f	
5				5s	5p	5d	5f	5g	
4			4s	4p	4d	4f			
3		<i>M_I</i>	<i>M_{II}M_{III}</i>	3d					
2		<i>L_I</i>	<i>L_{II}L_{III}</i>						
1	K								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 <i>n+l</i>

Рис. 1. Схема энергетической последовательности рентгеновских и оптических уровней калия.

которые может занять внешний излучающий электрон в возбужденных состояниях. Пунктирными линиями показана энергетическая последовательность спектральных термов K_I; влево от каждой такой линии, в сторону, обращенную к началу координат, лежат более низкие термы, а вправо — термы более высокие.

Схема на рис. 1 отчетливо выявляет своеобразие энергетических соотношений между квантовыми уровнями, которое типично для периферического электрона нейтрального многоэлектронного атома, в отличие от глубоких рентгеновских уровней, энергетическая последовательность которых в общем определяется значением главного квантового числа.

Большая зависимость энергии от суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$), чем от одного n , наиболее характерна для совокупности состояний, включающей основное и ближайшие к основному возбужденные состояния многоэлектронных атомов в пределах невысоких значений орбитального квантового числа внешнего излучающего электрона. Если продолжить изображенную на рис. 1 схему в

n									
9									9s
8								8s	8p
7							7s	7p	7d
6						6s	6p	6d	6f
5					5s	5p	5d	5f	5g
4				N_I	$N_{II}N_{III}$	4d	4f		
3			M_I	$M_{II}M_{III}$	$M_{IV}M_V$				
2		L_I	$L_{II}L_{III}$						
1	K								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 $n+l$

Рис. 2. Схема энергетической последовательности рентгеновских и оптических уровней рубидия.

сторону более высоких термов, с большими значениями l , то можно обнаружить ограничение ($n + l$)-области с этой стороны в связи с появлением водородоподобных термов, значения которых определяются только главным квантовым числом. Это обстоятельство обуславливает изменение направления пунктирной линии, проходящей на схеме (см. рис. 1) между термами 6d, 6f и 5g, так как в спектре калия термы 5f и 5g почти водородоподобны и, следовательно, практически вырождены.

На рис. 2 показана аналогичная схема, иллюстрирующая наличие ($n + l$)-области в спектре рубидия. Здесь также на-

блюдается начало ограничения этой области со стороны высоких степеней возбуждения в связи с близостью значений термов $5f$ и $5g$. Очевидно, вырожденными можно считать также такие состояния KI и RbI , как $6g$, $6h$ или $7g$, $7h$, $7i$ и т. п. совокупности уровней, которые лежат за пределами изображенных на рис. 1 и 2 схем, а вместе с тем и выходят за пределы той области состояний, в которой наблюдается явная связь между энергией и суммой главного и орбитального квантовых чисел излучающего электрона.

Если учесть все сказанное выше, то можно схематически определить положение $(n + l)$ -области так, как это показано в таблице.

Схема, показывающая случаи, когда энергетическая последовательность электронных уровней соответствует возрастающим значениям n или возрастающим значениям $n + l$

Случай	Значения Z	Число экранирующих электронов	Значения орбитального квантового числа излучающего электрона	Квантовое число (или сумма квантовых чисел), преимущественно определяющее энергетическую последовательность уровней
<i>A</i>	Невысокие	Любое возможное	Любые l	n
<i>B</i>	Большие	Малое, много меньшее, чем Z	Любые l	n
<i>C</i>	То же	Равно $Z - 1$	Невысокие l (не выше $l=4$)	$n + l$
<i>D</i>	То же	То же	Большие значения l ($l > 4$)	n

Перечисленные в таблице случаи (*A*, *B*, *C* и *D*) не охватывают всего разнообразия энергетических соотношений между электронными уровнями, которые складываются по-разному в зависимости от величины Z , числа экранирующих электронов, значения орбитального квантового числа излучающего электрона и электронной конфигурации атомного остатка. В этой таблице представлены лишь наиболее типичные случаи, для которых характерна преимущественная зависимость энергии или от одного главного квантового числа, или от

суммы главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояние излучающего электрона. Так, например, для многоэлектронных атомов, с одной стороны, взят случай *B*, когда число экранирующих электронов на много меньше *Z* (этот случай отвечает или глубоким рентгеновским уровням многоэлектронного атома, или же уровням внешнего электрона многозарядного положительного иона); с другой стороны, случаи *C* и *D* относятся к уровням внешнего электрона у нейтральных многоэлектронных атомов (с одним излучающим электроном), для которых крайне характерно наличие $(n + l)$ -области в пределах совокупности термов с невысокими значениями *l*.

$(n + l)$ -правила

Существование $(n + l)$ -области вообще наиболее типично для нейтральных многоэлектронных атомов, но она может быть обнаружена и в спектрах однократно заряженных положительных ионов многих элементов. При этом можно констатировать, что ширина $(n + l)$ -области в спектрах разных элементов неодинакова и связь между энергией и значением $n + l$ излучающего электрона в пределах совокупности состояний, включающей основное и близкие к основному состояния с невысокими значениями *l*, выражена не всегда так ярко, как в приведенных на рис. 1 и 2 примерах. Однако для закономерности, обуславливающей последовательность заполнения $(n + l)$ -групп в периодической системе, ширина этой области по существу не имеет решающего значения, ибо последовательность заполнения уровней электронами с увеличением *Z* определяется не верхней границей $(n + l)$ -области, а направлением нижней границы, отделяющей на схеме, аналогичной приведенной на рис. 1 и 2, заполненные электронами уровни от незаполненных (в основном состоянии атомов), и ее передвижением при переходе от элемента к элементу.

На рис. 3 показано положение этой границы у нейтральных атомов щелочноземельных элементов от бериллия до радия. Здесь весьма отчетливо вырисовывается присущая периодической системе на всем ее протяжении закономерность последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Эта закономерность отражает глубокую взаимосвязь между периодическим законом и общей спецификой энергетических соотношений, типичных для периферического электрона в

основном и близких к основному возбужденных состояниях нейтрального многоэлектронного атома (случай *C* в таблице на стр. 131). Обусловленные этой взаимосвязью правила вскрываются и формулируются при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел; всем им по этому признаку можно дать общее название $(n + l)$ -правил.

<i>n</i>									
9							<i>Ra</i>		<i>9s</i>
8						<i>Ba</i>		<i>8s</i>	<i>8p</i>
7					<i>Sr</i>		<i>7s</i>	<i>7p</i>	<i>7d</i>
6				<i>Ca</i>		<i>6s</i>	<i>6p</i>	<i>6d</i>	<i>6f</i>
5			<i>Mg</i>		<i>5s</i>	<i>5p</i>	<i>5d</i>	<i>5f</i>	<i>5g</i>
4		<i>Be</i>		<i>4s</i>	<i>4p</i>	<i>4d</i>	<i>4f</i>		
3			<i>3s</i>	<i>3p</i>	<i>3d</i>				
2		<i>2s</i>	<i>2p</i>						
1	<i>1s</i>								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 <i>n+l</i>

Рис. 3. Схема последовательности заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней.

Некоторые из таких правил были сформулированы ранее [12—15, 17, 18, 20, 21]. Однако представляется целесообразным дать здесь общий их обзор с тем, чтобы суммировать те положения, которые можно констатировать при помощи $(n + l)$ -группировки. Для такого обзора уместно разделить совокупность $(n + l)$ -правил на три части. К первой из них относятся правила, определяющие положение основного терма в спектрах нейтральных атомов с одним излучающим электроном. Ко второй части $(n + l)$ -правил можно отнести те из них, которые касаются последовательности заполнения квантовых уровней электронами с увеличением *Z*. Наконец, третья часть $(n + l)$ -правил включает определение совокуп-

ности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода системы Менделеева, и вытекающие из этого определения (и предыдущих правил) некоторые частные следствия. Приведем в указанной последовательности положения, которые формулируются при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел, и характеристику того, насколько точно эти положения отвечают фактам.

1. Электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента ($X^{++} + e^{-} \rightarrow X$), занимает в основном состоянии уровень с наименьшим возможным для него без нарушения запрета Паули значением $n + l$.

2. Основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном всегда принадлежит к числу термов с наименьшим значением $n + l$ в спектре.

3. У элементов с s -конфигурацией излучающего электрона в основном состоянии нейтрального атома основной терм является представителем единственной n, l -подгруппы термов с наименьшим значением $n + l$ в спектре.

Из правил 1 и 2 известно пока только одно исключение, встречающееся у палладия. Правило 3 исключений не имеет.

Очередность заполнения квантовых уровней электронами в атомах с увеличением атомного номера элемента подчиняется следующему правилу.

4. С увеличением Z заполнение электронных уровней атомов происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l .

В качестве следствия этого правила можно сформулировать еще одно положение.

5. Заполнение каждой $(n + l)$ -группы завершается s -электронами, после чего происходит переход к заполнению электронами уровней следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим.

Правило 4, которое можно назвать правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, имеет фундаментальное значение для теории периодической системы. От предсказываемого этим правилом распределения электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов встречаются лишь единичные и крайне незначительные отступления. В нескольких случаях (например, у La,

As, Cu, Ag, Au и нескольких других элементов) фактическое распределение электронов по квантовым уровням отклоняется от распределения, строго соответствующего правилу 4, всего лишь на один электрон и только в двух случаях (Pd и Th) — на два электрона*. Сказанное можно иллюстрировать графиком, представленным на рис. 2 (стр. 121), на котором показано число N_l электронов, занимающих в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов уровни с данным значением орбитального квантового числа, в зависимости от Z . Ломанные линии на этом графике отвечают значениям N_l , предсказываемым правилом 4, а кружками показаны эмпирические значения N_l . Как видно из этого сопоставления, правило 4 с большой степенью точности отражает действительную закономерность, которой подчиняется последовательность заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z .

Что касается правила 5, в несколько более общей форме выражающего последовательность заполнения электронами $(n + l)$ -групп, то оно справедливо без каких-либо расхождений с эмпирическими данными.

Перейдем теперь к правилам, непосредственно относящимся к строению периодической системы элементов.

6. В каждом периоде системы Менделеева происходит заполнение электронами s -подгруппы одной $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, и всех, кроме s , подгрупп $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода.

7. Число элементов в каждом периоде системы Менделеева равно максимальному числу электронов, могущих заполнить в атоме без нарушения запрета Паули s -подгруппу $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, и все, кроме s -, подгруппы $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода.

Если принять во внимание, что максимальное число электронов, могущих занять уровни одной s -подгруппы, всегда равно 2 независимо от того, к какой $(n + l)$ -группе принадлежит эта s -подгруппа, то формулировку правила 7 можно упростить и выразить его следующим образом.

* Не исключена возможность, что уточнение данных о распределении электронов в электронной оболочке актинидов изменит число подобных случаев, так как электронные конфигурации атомов этих элементов, по-видимому, еще нельзя считать выясненными с полной достоверностью [98, 99].

7а. Число элементов в каждом периоде системы Менделеева равно максимальному числу электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули уровни одной $(n + l)$ -группы со значением $(n + l)$, на единицу большим, чем номер периода.

8. Заполнение электронами s -уровня одной $(n + l)$ -группы и всех, кроме s (если они есть), уровней следующей $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$, на единицу большим), завершается образованием замкнутой электронной конфигурации инертного газа.

9. Заполнение электронами уровней каждой $(n + l)$ -группы, начиная со второй, завершается образованием (у нейтральных атомов) электронной конфигурации щелочно-земельного элемента.

Из приведенных здесь последними и взаимно связанных между собой правил 6—9 неизвестно ни одного исключения. Все они являются отражением взаимосвязи между периодическим законом Д. И. Менделеева и некоторыми общими свойствами спектров нейтральных многоэлектронных атомов, обуславливающими существование определенной области состояний, в пределах которой энергия периферического электрона в большей мере зависит от суммы главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояние электрона, чем только от значения главного квантового числа.

Некоторые следствия правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп

Среди приведенных выше $(n + l)$ -правил, как уже сказано, особое значение для теории периодической системы элементов принадлежит правилу 4, формулирующему закономерность, которой подчиняется очередность заполнения квантовых уровней электронами с увеличением Z . На основе этого правила могут быть получены выражения, характеризующие в математической форме зависимость между электронными конфигурациями атомов и местом элемента в периодической системе.

В работе [21] было дано на этой основе решение вопроса о зависимости между номером периода и числом элементов в периоде системы Менделеева. В другой работе [22] было показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп может быть получено выражение за-

зависимости между l и Z_l — атомным номером элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появляться первый l -электрон (т. е. первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l). Наконец, на той же основе было дано общее решение вопроса о зависимости между Z и N_l — суммарным числом электронов с данным значением орбитального квантового числа в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома [25].

В настоящей работе мы ограничимся выводом некоторых следствий правила 4, дающих решение задачи о первых атомных электронах с тем или другим значением не только орбитального квантового числа, но также о первых электронах с заданным значением радиального квантового числа, о первых электронах с данным значением главного квантового числа и о первых $(n + l)$ -электронах (т. е. о первых электронах с определенным значением $n + l$).

Как было показано ранее [21], общее число N_{n+l} нетождественных квантовых состояний в пределах одной $(n + l)$ -группы, различающихся значением хотя бы одного из четырех квантовых чисел — главного n , орбитального l , магнитного m_l и спинowego m_s , на основании общих квантовомеханических положений должно быть равно

$$N_{n+l} = \sum_{l=0}^x 2(2l + 1) = 2(x + 1)^2, \quad (2)$$

где x — максимальное значение орбитального квантового числа, которое может иметь место в пределах данной $(n + l)$ -группы:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{1}{2}(n + l - 1), \quad \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ x &= \frac{1}{2}(n + l - 2), \quad \text{если } n + l \text{ четно.} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Подставив это выражение для x в уравнение (2), получим

$$\left. \begin{aligned} N_{n+l} &= \frac{1}{2}(n + l + 1)^2, \quad \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ N_{n+l} &= \frac{1}{2}(n + l)^2, \quad \text{если } n + l \text{ четно.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Пусть $n + l = 2q$, если $n + l$ четно (q — целое положительное число). Тогда для двух смежных $(n + l)$ -групп,

одна из которых имеет четное значение $n + l = 2q$, а другая — на единицу меньшее нечетное значение $n + l = 2q - 1$, общее число нетождественных квантовых состояний должно быть равно

$$N_{(n+l) (n+l=2q-1)} + N_{(n+l) (n+l=2q)} = (2q)^2. \quad (5)$$

Введем теперь обозначение S_u для суммарного числа нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности, включающей $(n + l)$ -группы со всеми значениями $n + l$, не превышающими некоторого максимального значения $n + l = u$. Принимая во внимание уравнения (5), (2) и (4), можно написать

$$\left. \begin{aligned} S_u &= \sum_{q=1}^{0,5 u} (2q)^2 = \frac{u(u+1)(u+2)}{6}, \text{ если } u \text{ четно,} \\ \text{и} \\ S_u &= \sum_{q=0}^{0,5(u-1)} (2q)^2 + \sum_{l=0}^{0,5(u-1)} 2(2l+1) = \frac{(u+1)^3 + 2(u+1)}{6}, \\ &\hspace{15em} \text{если } u \text{ нечетно.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Пусть Z_{n+l} — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появиться первый электрон с данным значением $n + l$. Тогда в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп (правило 4) величина Z_{n+l} для значения $n + l = u + 1$ должна быть равна $S_u + 1$. Принимая во внимание это обстоятельство и пользуясь уравнениями (6), соответствующим преобразованием получаем

$$\left. \begin{aligned} Z_{n+l} &= \frac{(n+l)^3 - (n+l)}{6} + 1, \text{ если } (n+l) \text{ нечетно,} \\ \text{и} \\ Z_{n+l} &= \frac{(n+l)^3 + 2(n+l)}{6} + 1, \text{ если } (n+l) \text{ четно.} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Вычисленные по уравнениям (7) значения Z_{n+l} во всех без исключения случаях точно совпадают с эмпирическими:

$n + l$	1	2	3	4	5	6	7	8
Z_{n+l}	1	3	5	13	21	39	57	89
Элемент	H	Li	B	Al	Sc	Y	La	Ac

Аналогичным образом было получено [22] выражение для Z_l — атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен согласно правилу 4 появляться первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l . Пользуясь выведенными здесь уравнениями (7), выражение для Z_l можно получить, приняв во внимание, что первый электрон с новым значением l должен в соответствии с правилом 4 появляться в начале заполнения каждой нечетной $(n + l)$ -группы [т. е. $(n + l)$ -группы с нечетным значением $n + l$]. Вместе с тем для n, l -подгруппы с данным l , заполняющейся первой, должно иметь место равенство $l = \frac{1}{2}(n + l - 1)$ или $n + l = 2l + 1$. Поэтому, подставляя $2l + 1$ вместо $n + l$ в выражение (7) и принимая во внимание, что $2l + 1$ всегда нечетно, можно написать

$$Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (5 - 2l), \quad (8)$$

что тождественно полученному ранее [22]

$$Z_l = \frac{1}{3} l (2l + 1) (2l + 2) + 1. \quad (8a)$$

Вычисление по этому уравнению дает для $l = 0, 1, 2$ и 3 соответственно $Z_l = 1, 5, 21$ и 57; эти значения Z_l точно совпадают с эмпирическими для $l = 0, 1$ и 2. Для $l = 3$ вычисленное значение $Z_l = 57$ на единицу меньше фактического, однако, при оценке этого расхождения следует принимать во внимание, что в электронной оболочке церия ($Z = 58$) сразу появляются два f -электрона (а не один f -электрон).

Правила 4 и 5 позволяют дать выражения также для Z_r — атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных, невозбужденных атомов которого должен появляться первый n_r -электрон, т. е. электрон с данным значением радиального квантового числа n_r . Заполнение n, l -подгрупп с новым значением радиального квантового числа всегда начинается с s -подгруппы. Это положение непосредственно вытекает из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп; так как $n + l = n_r + 2l + 1$, то минимальному значению $n + l$ при данном n_r отвечает подгруппа уровней с $l = 0$ и $n + l = n_r + 1$.

В связи с тем, что согласно правилу 5 заполнением s -подгруппы завершается заполнение каждой $(n + l)$ -группы,

выражение для Z_r получим, заменив в уравнениях (6) величину u на $n_r + 1$ и принимая во внимание, что в этих условиях $Z_r = S_u - 1$. Тогда

$$\left. \begin{aligned} Z_r &= \frac{(n_r + 2)^3 + 2(n_r + 2)}{6} - 1, \text{ если } n_r \text{ четно,} \\ Z_r &= \frac{(n_r + 1)(n_r + 2)(n_r + 3)}{6} - 1, \text{ если } n_r \text{ нечетно.} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Аналогично получается выражение для Z_n — атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных атомов которого должен появляться первый электрон с данным значением главного квантового числа. Замечая, что $Z_n = S_u - 1$ при условии, если $u = n$, и пользуясь уравнениями (6) для S_u , имеем

$$\left. \begin{aligned} Z_n &= \frac{(n + 1)^3 + 2(n + 1)}{6} - 1, \text{ если } n \text{ нечетно,} \\ Z_n &= \frac{n(n + 1)(n + 2)}{6} - 1, \text{ если } n \text{ четно.} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Нетрудно убедиться в том, что значения Z_r и Z совпадают, если $n = n_r + 1$. Вычисленные по уравнениям (9) и (10) величины Z_r и Z_n во всех случаях совпадают с фактическими.

Так как первый электрон с новым значением главного квантового числа появляется в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов элемента, стоящего в начале периода системы Менделеева, то уравнения (10) можно рассматривать как выражение зависимости между номером периода n и зарядом ядра атомов элемента, занимающего первое место в начале соответствующего периода. В связи с этим уравнениями (10) можно воспользоваться для вывода зависимости между номером периода в системе Менделеева и числом элементов в периоде. А именно, пусть L — число элементов в периоде и x — номер периода. Тогда

$$L = Z_n (n=x+1) - Z_n (n=x), \quad (11)$$

т. е. число элементов в периоде равно разности двух значений Z_n , одно из которых (большее) отвечает величине n , на единицу большей, чем номер периода, и второе (меньшее) — величине n , равной номеру периода. Постановка

в уравнение (11) выражений для Z_n по формулам (10) приводит к уравнениям $[L = 0,5 (x + 1)^2]$, если x нечетно и $L = 0,5(x + 2)^2$, если x четно], полученным ранее [20,21] при определении совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода системы Менделеева, и числа нетождественных квантовых состояний в пределах этой совокупности (правила 4, 7 и 7а). Все эти уравнения представляют результат теоретического, основанного на правиле последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и общих положениях квантовой механики решения вопроса о длине периодов системы Менделеева.

Выводы

1. Дан обзор сформулированных при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел правил, относящихся к строению периодической системы Д. И. Менделеева в ее связи с распределением электронов в электронной оболочке атомов и энергетической последовательностью близких к основному термов в спектрах нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном.

2. Очерчены границы области электронных уровней, в которой имеет место в большей мере зависимость энергии от суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$, чем только от n , обуславливающая присущую периодической системе закономерность последовательного заполнения электронами $(n + l)$ -групп.

3. Показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп могут быть получены выражения, с большой степенью точности отражающие зависимость между положением элементов в периодической системе Менделеева и строением электронной оболочки атомов:

а) выражение для Z_{n+l} атомного номера элемента, в электронной оболочке атомов которого появляется первый электрон с данным значением $n + l$;

б) выражение для Z_l — атомного номера элемента, в электронной оболочке атомов которого должен появляться первый электрон с данным значением l ;

в) выражение для Z_r — атомного номера элемента, в электронной оболочке атомов которого появляется первый электрон с данным значением радиального квантового числа n_r ;

г) выражение для Z_n — атомного номера элемента, в электронной оболочке атомов которого появляется первый электрон с данным значением главного квантового числа n .

О ПЕРВЫХ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНАХ С ДАННЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ГЛАВНОГО, РАДИАЛЬНОГО ИЛИ СУММЫ ГЛАВНОГО И ОРБИТАЛЬНОГО КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ [100]

В теории периодической системы элементов важное место уделяется зависимости, определяющей величину Z_l — атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появиться первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l . Решение этого вопроса на основе статистической теории атома было дано в свое время Ферми [101]. Позднее Зоммерфельд [58] на той же основе, применив весьма упрощенный расчетный метод, получил выражение Z_l в виде явной функции от l

$$Z_l = 0,155 (2l + 1)^3. \quad (1)$$

В последующем Иваненко и Ларин [59] дали новое теоретическое решение задачи о Z_l , введя в рассмотрение обменное взаимодействие электронов. Полученное ими уравнение

$$Z_l = \gamma(Z_l) (2l + 1)^3;$$

$$\gamma(Z_l) = \left(\frac{1}{6\pi} \right) [0,02 \ln Z_l + 0,38]^{-3/2} \quad (2)$$

выражает зависимость между l и Z_l в виде функции, заданной неявно, поэтому значения Z_l для каждого l находят, решая уравнение (2) численно.

Автором настоящей работы был использован другой путь для вывода функциональной зависимости между l и Z_l , основанный на анализе формулированной ранее (при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел) закономерности, которой подчиняется очередность заполнения электронных уровней атомов в периодической системе с увеличением атомного номера элемента. Эта закономерность выражается правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12,13],

согласно которому с увеличением Z электроны заполняют квантовые уровни последовательно, от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l . На этой основе было получено [22] следующее выражение для Z_l :

$$Z_l = \frac{2l(l+1)(2l+1)}{3} + 1. \quad (3)$$

В таблице приведено сопоставление вычисленных по уравнениям (1)—(3) и эмпирических значений Z_l . Это сопоставление показывает, что выражение (3), полученное на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, дает хорошее совпадение вычисленных и фактических значений Z_l . За исключением одного случая, для $l = 3$, когда вычисленное значение Z_l на единицу меньше фактического, имеет место полное совпадение вычисленных и эмпирических значений Z_l . Однако следует учесть то обстоятельство, что отмеченное расхождение для $l = 3$ имеет несколько особый характер. Уравнение (3) для $l = 3$ дает значение Z_l , равное 57, в действительности же у лантана ($Z = 57$) еще нет f -электронов — они впервые появляются у непосредственно следующего за лантаном церия ($Z = 58$). Поэтому за эмпирическое значение Z_l для $l = 3$ и принимают $Z = 58$.

Сопоставление вычисленных по уравнениям (1) — (3) и эмпирических значений Z_l

l	Вычисленные значения Z_l			Эмпирические значения Z_l	Элемент
	по формуле (1)	по формуле (2)*	по формуле (3)		
0	0,15	1	1	1	H
1	4,2	5	5	5	B
2	19,4	22	21	21	Sc
3	53,2	58	57	58	Ce

* Найденные по формуле (2) значения Z_l округлены до ближайшего целого.

Это верно в том смысле, что именно у церия впервые вообще появляются f -электроны. Но есть существенная

особенность данного случая, ибо в электронной оболочке церия появляются не один, а сразу два f -электрона. Между тем, строго говоря, Z_l следовало бы определять как атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется один (и только один) первый электрон с данным l . Именно такому определению отвечают значения $Z_l = 1$ для $l = 0$ (один s -электрон в атоме водорода), $Z_l = 5$ для $l = 1$ (один p -электрон в атоме бора) и $Z_l = 21$ для $l = 2$ (один d -электрон в атоме скандия). Элемента же, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого присутствовал бы только один f -электрон, вообще не существует, ибо переход к заполнению $4f$ -подгруппы в соответствующем месте периодической системы происходит так:

	Ba ($Z = 56$)	La ($Z = 57$)	Ce ($Z = 58$)	Pr ($Z = 59$)
Число $4f$	0	0	2	3
электро- $5d$	0	1	0	0
нов $6s$	2	2	2	2

Ни лантан, ни церий не являются поэтому элементами, которые удовлетворяли бы (для $l = 3$) только что приведенному, более строгому определению Z_l . Возникающее в связи с этим затруднение можно обойти, если несколько видоизменить постановку задачи и ввести наряду с Z_l понятие о другой величине — атомном номере элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должны появляться первые *два электрона* с данным значением орбитального квантового числа l . Условимся обозначать атомный номер такого элемента 2Z_l . Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп позволяет легко найти общее выражение для 2Z_l , пользуясь соотношением

$${}^2Z_l = Z_l + 1. \quad (4)$$

Подставив вместо Z_l в уравнение (4) соответствующее выражение (3), получим

$${}^2Z_l = \frac{2l(l+1)(2l+1)}{3} + 2. \quad (5)$$

Вычисленные по этой формуле значения 2Z_l для $l = 0, 1, 2$ и 3 точно совпадают с фактическими:

l	2Z_l [вычислено по уравнению (5)]	Элемент
0	2	He
1	6	C
2	22	Ti
3	58	Ce

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп позволяет также легко решить задачу об атомном номере элемента, в электронной оболочке атомов которого должны появляться первые электроны с заданным значением главного квантового числа (Z_n), а также с данным значением радиального (Z_r) или суммы главного и орбитального квантовых чисел (Z_{n+l}), характеризующих состояния электрона в атоме. Вывод соответствующих уравнений основывается на том же принципе, что и вывод уравнения (3) для Z_l , подробно описанный в работе [22].

Выше, в работе [83] (см. стр. 122—142 этой книги) приведены соответствующие выражения для Z_n , Z_r и Z_{n+l}^* . Все они дают целочисленные значения, полностью совпадающие с фактическими.

Аналогично тому, как и для 2Z_l , на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп могут быть даны выражения для 2Z_n , 2Z_r и ${}^2Z_{n+l}$, отвечающих атомному номеру элемента, в электронной оболочке атомов которого должны появляться первые *два электрона* с данным значением соответственно n , n_r или $n + l$. Так как согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп должны иметь место равенства

$${}^2Z_n = Z_n + 1, \quad {}^2Z_r = Z_r + 1 \quad \text{и} \quad {}^2Z_{n+l} = Z_{n+l} + 1,$$

то поставленная задача разрешается заменой Z_n , Z_r и Z_{n+l} в этих равенствах правой частью уравнений (7), (9) и (10) стр. 138, 140. Такая подстановка дает следующие результаты.

1. Атомный номер элемента 2Z_n , в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должны появляться два электрона с данным значением главного квантового числа n :

а) для нечетных значений n

$${}^2Z_n = \frac{(n+1)^3 + 2(n+1)}{6}; \quad (6)$$

* См. уравнения (7, 9 и 10) на стр. 138 и 140.

б) для четных значений n

$${}^2Z_n = \frac{n(n+1)(n+2)}{6}. \quad (6a)$$

2. Атомный номер элемента 2Z_r , в электронной оболочке атомов которого должны появляться два электрона с данным значением радиального квантового числа n_r :

а) для нечетных значений n_r

$${}^2Z_r = \frac{(n_r+1)(n_r+2)(n_r+3)}{6}; \quad (7)$$

б) для четных значений n_r

$${}^2Z_r = \frac{(n_r+2)^3 + 2(n_r+2)}{6}. \quad (7a)$$

3. Атомный номер элемента ${}^2Z_{n+l}$, в электронной оболочке атомов которого должны появляться два электрона с данным значением $n+l$:

а) для нечетных значений $n+l$

$${}^2Z_{n+l} = \frac{(n+l)^3 - (n+l)}{6} + 2; \quad (8)$$

б) для четных значений $n+l$

$${}^2Z_{n+l} = \frac{(n+l)^3 + 2(n+l)}{6} + 2. \quad (8a)$$

Вычисленные по уравнениям (6)—(8a) значения 2Z_n , 2Z_r и ${}^2Z_{n+l}$, равно как и 2Z_l , вычисленные по формуле (5), во всех случаях без исключения совпадают с фактическими.

Таким образом, правило последовательного заполнения электронами $(n+l)$ -групп, следствием которого являются приведенные уравнения, позволяет дать количественную формулировку ряда частных зависимостей, с большой точностью отражающих связь между строением электронной оболочки атомов и положением элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. К таким формулировкам относятся выражения зависимости между значением квантовых чисел l , n , n_r и $(n+l)$ и атомным номером элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появляться один электрон (или, соответственно, первые два электрона) с данным значением l , n , n_r или $n+l$.

О ПЕРВОМ ПОЯВЛЕНИИ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С ДАННЫМ l , n , n_r И $n + l$ [102]

Ранее было показано [24], что полученное на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп выражение для Z_l — атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l , может быть приведено к виду

$$Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (5 - 2l). \quad (1)$$

Второй член правой части этого уравнения представляет сравнительно небольшую величину, и зависимость Z_l от l определяется преимущественно первым членом, пропорциональным $(2l + 1)^3$, что хорошо согласуется с выводами статистической теории [58, 59]. К аналогичному виду можно привести и ряд других полученных на основе того же правила выражений [83] для первого появления атомных электронов с данным значением главного квантового числа, радиального квантового числа и с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

Для упрощения дальнейшего изложения введем следующее обозначение. Пусть

$$\kappa(y) = \frac{1}{6} y^3 + \delta; \quad (2)$$

где

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} y, & \text{если } y \text{ нечетно;} \\ +\frac{1}{3} y, & \text{если } y \text{ четно.} \end{cases}$$

Из условия $l \leq n - 1$ и целочисленности l вытекает, что максимальное значение орбитального квантового числа ($l_{\text{макс}}$) при данной величине $n + l$ равно $0,5(n + l - 1)$, если $n + l$ нечетно, и равно $0,5(n + l - 2)$, если $n + l$ четно. Поэтому число нетождественных квантовых состояний в пределах одной $(n + l)$ -группы равно [20, 21]

$$\begin{aligned} & \sum_{l=0}^{l_{\text{макс}}} 2(2l + 1) = 2(l_{\text{макс}} + 1)^2 = \\ & = \begin{cases} 0,5(n + l)^2, & \text{если } n + l \text{ четно,} \\ 0,5(n + l + 1)^2, & \text{если } n + l \text{ нечетно.} \end{cases} \end{aligned} \quad (3)$$

Отсюда следует, что число нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности, включающей $(n + l)$ -группы со всеми значениями $n + l$, меньшими некоторого нечетного числа $y = 2q + 1 (q = 0, 1, 2, 3...)$, равно

$$\sum_{q=0}^{0,5(y-1)} (2q)^2 = \frac{1}{6} y^3 - \frac{1}{6} y. \quad (4)$$

Для совокупности же, включающей $(n + l)$ -группы со значениями $n + l$, меньшими некоторого четного числа $y = 2q + 2$, имеем соответственно

$$\sum_{q=0}^{0,5(y-2)} (2q)^2 + \frac{1}{2} y^2 = \frac{1}{6} y^3 + \frac{1}{3} y. \quad (5)$$

Таким образом, принимая во внимание данное выше определение оператора K , можно сказать, что суммарное число нетождественных квантовых состояний, для которых $n + l < y$ равно $K(y)$.

В соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому, занимает в основном состоянии уровень с минимальным возможным без нарушения запрета Паули значением $n + l$ [17,19]. Поэтому переход к заполнению уровней с новым значением $n + l$ происходит (с увеличением Z) после того, как все уровни с меньшими значениями $n + l$ заполнены. Отсюда можно заключить, что первому появлению электрона с данным $n + l$ должно отвечать значение Z_{n+l} , равное

$$Z_{n+l} = K(n + l) + 1. \quad (6)$$

Согласно тому же общему правилу, заполнение n, l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы происходит от подгрупп с большим l к подгруппам с меньшим l [12, 15]. Поэтому первое появление электрона с данным l должно иметь место в начале заполнения каждой $(n + l)$ -группы с нечетным значением $n + l$, равным $2l + 1$. Следовательно,

$$Z_l = K(2l + 1) + 1. \quad (7)$$

Это выражение тождественно уравнению (1).

Заполнение уровней с новым значением главного квантового числа должно начинаться, согласно тому же правилу, после того, как среди уровней, принадлежащих к $(n + l)$ -группе с данным значением $n + l$, останутся незапол-

ненными уровни s -подгруппы этой $(n + l)$ -группы. Отсюда следует, что

$$Z_n = K(n + 1) - 1. \quad (8)$$

Заполнение уровней с данным значением радиального квантового числа должно начинаться также с s -подгруппы, ибо при данном n_r энергетически более глубокими всегда являются уровни с наименьшим l . Имея в виду, что $n = n_r + l + 1$ и что, следовательно, в случае s -уровней $n_r = n - 1$, можно написать

$$Z_r = K(n_r + 2) - 1, \quad (9)$$

где Z_r — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон с данным значением радиального квантового числа n_r .

Принимая во внимание, что изменение величины $K(y)$ с увеличением y определяется главным образом не зависящим от четности y членом $\frac{1}{6}y^3$, выражениям для Z_n , Z_r и Z_{n+l} можно придать вид

$$Z_n = \frac{1}{6}(n + 1)^3 + \delta_n; \quad (10)$$

$$\delta_n = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n - 2), & \text{если } n \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n + 7), & \text{если } n \text{ четно.} \end{cases}$$

$$Z_r = \frac{1}{6}(n_r + 2)^3 + \delta_r; \quad (11)$$

$$\delta_r = \begin{cases} -\frac{1}{6}(n_r + 8), & \text{если } n_r \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3}(n_r - 1), & \text{если } n_r \text{ четно.} \end{cases}$$

$$Z_{n+l} = \frac{1}{6}(n + l)^3 + \delta_{n+l}; \quad (12)$$

$$\delta_{n+l} = \begin{cases} -\frac{1}{6}(n + l - 6), & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3}(n + l + 3), & \text{если } n + l \text{ четно.} \end{cases}$$

Нетрудно убедиться, что в определении зависимости Z_l от l , Z_n от n и т. д. дополнительный член δ играет второстепенную роль.

Таким образом, показано, что выражения для Z_l , Z_n , Z_r и Z_{n+l} могут быть приведены к общему, сравнимому между собой двучленному виду, при котором обнаруживается преимущественная зависимость Z_l , Z_n , Z_r и Z_{n+l} от одного из членов, пропорционального соответственно $(2l+1)^3$, $(n+1)^3$, $(n_r+2)^3$ и $(n+l)^3$.

Ранее было отмечено [24], что уравнение (1) дает совпадающие с фактическими значения Z_l для l , равного 0, 1 и 2, и весьма близкую к действительности величину Z_l для $l = 3$. Что касается приведенных здесь выражений (10)—(12), то они дают точно совпадающие с эмпирическими величины Z , без каких-либо исключений: Z_n и Z_r принимают значения 1, 3, 11, 19, 37, 55 и 87, а Z_{n+l} — значения 1, 3, 5, 13, 21, 39, 57 и 89. Ряды элементов, отвечающих первому появлению электрона с данным n или соответственно с данным n_r , идентичны, ибо заполнение уровней с новым значением n_r , как и уровней с новым значением n , всегда начинается с s -подгруппы. В связи с этим элементы, у которых впервые появляется электрон с новым значением n (и с новым значением n_r), — это стоящие в начале каждого периода элементы первой группы системы Менделеева. Так как главное квантовое число s -подгруппы уровней, заполнением которой начинается период, равно номеру периода, то уравнение (10) можно рассматривать как вытекающее из правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп выражение зависимости между номером периода в системе Менделеева и порядком ядра атомов элемента, начинающего период.

О НАЧАЛЕ И ОКОНЧАНИИ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НЕКОТОРЫХ СОВОКУПНОСТЕЙ КВАНТОВЫХ УРОВНЕЙ [103]

В работах [22, 83, 100] было показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп, устанавливающего очередность, в которой происходит заполнение электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента [12, 13, 15], могут быть получены сравнительно простые выражения ряда частных зависимостей, относящихся к распределению атомных электронов в оболочке

нейтральных невозбужденных атомов. К ним относятся, в частности, выражения для Z_l , Z_n , Z_r и Z_{n+l} — величин атомного номера, отвечающих первому появлению атомных электронов с данным значением орбитального l , с данным значением главного n , радиального n_r и с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел [102].

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп может служить основой также для теоретического вывода зависимости, определяющей не только начало, но и окончание заполнения той или другой совокупности квантовых уровней в электронной оболочке нейтральных атомов. В данном сообщении эта задача решается: 1) для групп уровней с заданным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, 2) для групп уровней с данным значением главного квантового числа и 3) для совокупности уровней, заполняемых на протяжении периода системы Д. И. Менделеева.

Начало и окончание заполнения $(n + l)$ -групп

Введем следующее обозначение. Пусть $_{n+l}Z$ — минимальное значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов заполнены все уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, а $_nZ$ — соответственно минимальное значение атомного номера, при котором заполнены все уровни с данным значением главного квантового числа.

Из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп непосредственно вытекает, что величина $_{n+l}Z$ должна быть равной максимальному числу электронов, могущих занять в атоме без нарушения запрета Паули все уровни со значениями суммы главного и орбитального квантовых чисел, не превышающими данного значения $n + l$. Поэтому, чтобы найти зависимость между $n + l$ и величиной $_{n+l}Z$, надо определить число S_u нетождественных квантовых состояний (равное числу различных сочетаний значений n , l , m_l , m_s в пределах совокупности, включающей $(n + l)$ -группу с данным значением $n + l = u$ и все остальные $(n + l)$ -группы со значениями $n + l$, меньшими u).

Теоретический вывод зависимости между u и S_u был дан в работах [25, 83]. Пользуясь полученными выражениями и несколько преобразуя их, можно написать

$$S_u = \frac{1}{6}(u+1)^3 + \delta; \quad (1)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(u+1), & \text{если } u \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(u+1), & \text{если } u \text{ четно.} \end{cases}$$

Нетрудно видеть, что для перехода от S_u к ${}_{n+l}Z$ необходимо лишь подставить в правую часть выражения (1) величину $n+l$ вместо u . Тогда,

$${}_{n+l}Z = \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + \delta; \quad (2)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n+l+1), & \text{если } n+l \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n+l+1), & \text{если } n+l \text{ четно.} \end{cases}$$

Вычисленные по этой формуле значения ${}_{n+l}Z$ все без каких-либо исключений полностью совпадают с эмпирическими величинами Z , отвечающими окончанию заполнения электронами $(n+l)$ -группы уровней с данным значением суммы $n+l$.

Ранее [83, 100] были получены выражения для величин Z_{n+l} и ${}^2Z_{n+l}$, отвечающих появлению в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов первого электрона с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел Z_{n+l} и первых двух электронов с данным значением $n+l$ (эту величину мы обозначаем как ${}^2Z_{n+l}$). Эти выражения могут быть приведены к виду, аналогичному (2):

$$Z_{n+l} = 1 + \frac{1}{6}(n+l)^3 + \delta; \quad (3)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6}(n+l), & \text{если } n+l \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3}(n+l), & \text{если } n+l \text{ четно;} \end{cases}$$

$${}^2Z_{n+l} = 2 + \frac{1}{6}(n+l)^3 + \delta; \quad (4)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6}(n+l), & \text{если } n+l \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3}(n+l), & \text{если } n+l \text{ четно.} \end{cases}$$

Уравнения (3), (4) и (2) вместе взятые выражают в простой математической форме зависимость, определяющую согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп начало и окончание заполнения совокупности квантовых уровней с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. В табл. 1 приведены вычисленные по этим уравнениям значения Z . Нетрудно убедиться в том, что во всех случаях они совпадают с эмпирическими (в скобки взята величина $n + lZ$ для $n + l = 8$, выходящая за современные пределы реальной периодической системы).

Таблица 1

Начало и окончание заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней

$n + l$	Z_{n+l}	Элемент	${}^2Z_{n+l}$	Элемент	$n+lZ$	Элемент
1	1	H	2	He	2	He
2	3	Li	4	Be	4	Be
3	5	B	6	C	12	Mg
4	13	Al	14	Si	20	Ca
5	21	Sc	22	Ti	38	Sr
6	39	Y	40	Zr	56	Ba
7	57	La	58	Ce	88	Ra
8	89	Ac	90	Th	(120)	Eka—Ra

Начало и окончание заполнения n -групп

Переходя к определению величины ${}_nZ$, т. е. атомного номера, отвечающего окончанию заполнения групп уровней с данным значением главного квантового числа, надо принять во внимание, что согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп заполнение n, l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы происходит от групп с меньшим значением n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l . Из условия

$$l \leq n - 1 \text{ и } n + l \leq 2n - 1$$

вытекает, что наибольшее возможное при данной величине n значение суммы $n + l$ равно $2n - 1$. Так как $(n + l)$ -группы заполняются последовательно — от меньшего значения $n + l$ к большему, то последней среди всех под-

групп с данным значением n должна в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп заполняться подгруппа со значением $n + l$, равным $2n - 1$. Этой подгруппе отвечает вместе с тем и максимальное как для данной $(n + l)$ -группы, так и для данной n -группы значение орбитального квантового числа, равное $n - 1$.

Согласно выражению (2), заполнение всех уровней со значениями $n + l$, меньшими, чем $2n - 1$, должно заканчиваться при $Z = \frac{1}{6}(2n - 1)^3 - \frac{1}{6}(2n - 1)$. После этого происходит заполнение подгруппы уровней со значением $n + l = 2n - 1$ и наибольшим для этой $(n + l)$ -группы значением $l = n - 1$. Максимальное число электронов, заполняющих уровни этой подгруппы, равно $2(2l + 1)$ или в данном случае (когда $l = n - 1$), оно равно $2(2n - 1)$. Отсюда следует, что минимальное значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов должны быть заполнены в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп все уровни с данным значением главного квантового числа, равно

$${}_n Z = \frac{1}{6} (2n - 1)^3 + \frac{11}{6} (2n - 1). \quad (5)$$

Вычисленное по этому уравнению значение ${}_n Z$ для $n = 3$ на единицу больше эмпирического. Это небольшое расхождение возникает потому, что завершение построения оболочки M ($n = 3$) фактически впервые имеет место не у цинка, а у меди ($Z = 29$), что происходит, как известно, за счет уменьшения на единицу числа $4s$ -электронов. Во всех остальных случаях ($n = 1$, $n = 2$ и $n = 4$) вычисленные значения ${}_n Z$ точно совпадают с эмпирическими (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Сопоставление вычисленных по уравнению (5)
и эмпирических значений ${}_n Z$

${}_n Z$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Вычислено по уравнению (5)	2 (He)	10 (Ne)	30 (Zn)	70 (Yb)
Эмпирические	2 (He)	10 (Ne)	29 (Cu)	70 (Yb)

Величины атомного номера, отвечающие началу заполнения уровней с данным значением главного квантового числа, могут быть выражены следующим образом*:

$$Z_n = \frac{1}{6} (n+1)^3 - 1 + \delta; \quad (6)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n+1), & \text{если } n \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n+1), & \text{если } n \text{ четно.} \end{cases}$$

$${}^2Z_n = \frac{1}{6} (n+1)^3 + \delta; \quad (7)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n+1), & \text{если } n \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n+1), & \text{если } n \text{ четно.} \end{cases}$$

Здесь Z_n — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон с данным значением n , а 2Z_n — соответственно атомный номер элемента, в электронной оболочке атомов которого появляются первые два электрона с данным значением главного квантового числа.

Уравнения (6), (7) и (5) выражают, таким образом, зависимость, определяющую начало и окончание заполнения электронами оболочек K, L, M, N и т. д. В табл. 3 приведены рассчитанные по этим уравнениям значения Z . Курсивом

Таблица 3

**Начало и окончание заполнения электронами n -групп
квантовых уровней**

n	Z_n	Элемент	2Z_n	Элемент	nZ	Элемент
1	1	H	2	He	2	He
2	3	Li	4	Be	10	Ne
3	11	Na	12	Mg	30	Zn
4	19	K	20	Ca	70	Yb
5	37	Rb	38	Sr	(138)	—
6	55	Cs	56	Ba	—	—
7	87	Fr	88	Ra	—	—

* В несколько иной форме тождественные (6) и (7) уравнения для Z_n и 2Z_n были приведены в работах [83] и [100].

в ней отмечен единственный указанный выше случай, когда вычисленное значение ${}_mZ$ несколько расходится с эмпирическим.

В общем можно сделать вывод о том, что правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп позволяет дать весьма удовлетворительное теоретическое решение задачи как о начале и окончании заполнения электронами квантовых уровней с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, так и о начале и окончании заполнения групп уровней с данным значением главного квантового числа (т. е. о начале и окончании построения оболочек K, L, M, N и т. д.).

Начало и окончание заполнения совокупности подгрупп, происходящего на протяжении периода системы Д. И. Менделеева

Аналогичным же образом правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп позволяет получить выражения для атомного номера элемента, отвечающего окончанию периода системы Д. И. Менделеева.

Обозначим эту величину ${}_mZ$ (где m — номер периода). Совокупность уровней, заполняемых электронами на протяжении периода, была ранее [20, 21] определена так: в каждом периоде системы Менделеева происходит заполнение электронами s -подгруппы уровней со значением $n + l$, равным номеру периода, и всех, кроме s , подгрупп со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода.

Так как число нетождественных квантовых состояний в пределах одной s -подгруппы равно 2, то выражение для ${}_mZ$ можно найти, заменив в уравнении (2) величину $n + l$ на $m + 1$ и вычтя из правой части этого уравнения 2. Такое преобразование дает:

$${}_mZ = \frac{1}{6} (m + 2)^3 - 2 + \delta; \quad (8)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} (m + 2), & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3} (m + 2), & \text{если } m \text{ четно,} \end{cases}$$

где m — номер периода и ${}_mZ$ — атомный номер элемента, завершающего этот период.

Вычисленные по этому уравнению значения ${}_mZ$ во всех случаях совпадают с атомным номером элемента, фактически завершающего каждый из периодов системы Д. И. Менделеева (${}_mZ$ принимает значения 2, 10, 18, 36, 54 и 86).

Заполнение совокупности уровней, отвечающих приведенному выше определению (т. е. совокупности уровней, заполнение которых происходит в пределах периода системы Д. И. Менделеева), в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп должно всегда начинаться с s -подгруппы, значение главного квантового числа которой равно номеру периода. Поэтому началу периода отвечают величины атомного номера Z_m , совпадающие со значениями Z_n по уравнению (6), если $n = m$, т. е.

$$Z_m = \frac{1}{6} (m + 1)^3 - 1 + \delta; \quad (9)$$

$$\delta = \begin{cases} + \frac{1}{3} (m + 1), & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ - \frac{1}{6} (m + 1), & \text{если } m \text{ четно,} \end{cases}$$

где Z_m — атомный номер элемента, начинающего период, номер которого в системе Менделеева равен m .

Отправляясь от уравнений (8) и (9), легко получить выражения для зависимости между номером периода и атомным номером элементов, занимающих некоторые другие, характерные места в периодической системе. Так, например, для галогенов соответствующее выражение принимает вид

$$Z_{(\text{гал})} = \frac{1}{6} (m + 2)^3 - 3 + \delta; \quad (10)$$

$$\delta = \begin{cases} - \frac{1}{6} (m + 2), & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ + \frac{1}{3} (m + 2), & \text{если } m \text{ четно,} \end{cases}$$

где $Z_{\text{гал}}$ = атомный номер элемента из группы галогенов.

В табл. 4 приведены вычисленные по уравнениям (9), (10) и (8) значения Z . В этой таблице водород оказывается одновременно как в группе элементов, начинающих период, так и в группе галогенов, что, как известно, не противоречит его химическим свойствам. Поэтому надо признать, что все приведенные в табл. 4 вычисленные значения Z полностью совпадают с эмпирическими. (Выходящие за современные пределы реальной периодической системы значения Z взяты в табл. 4 в скобки.)

Таблица 4

Вычисленные по уравнениям (8)—(10) значения Z

Номер периода m	Z_m	Элемент	$Z_{\text{гал}}$	Элемент	mZ	Элемент
1	1	H	1	H	2	He
2	3	Li	9	F	10	Ne
3	11	Na	17	Cl	18	Ar
4	19	K	35	Br	36	Kr
5	37	Rb	53	I	54	Xe
6	55	Cs	85	At	86	Rn
7	87	Fr	(117)	—	(118)	—

В ы в о д ы

На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп получены простые математические выражения для значений Z , отвечающих началу и окончанию заполнения электронами некоторых определенных совокупностей квантовых уровней, а именно:

а) началу и окончанию заполнения электронами $(n + l)$ -групп уровней;

б) началу и окончанию заполнения электронами n -групп уровней, т. е. началу и окончанию построения оболочек K, L, M, N и т. д.;

в) началу и окончанию заполнения совокупности квантовых уровней, заполнение которых происходит на протяжении периода системы Д. И. Менделеева.

Полученные выражения дают значения Z , в подавляющем большинстве случаев точно совпадающие с эмпирическими.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПО КВАНТОВЫМ УРОВНЯМ [104]*

Закономерности, которым подчиняется распределение электронов в атомах по квантовым уровням, имеют непосредственное отношение к физической теории периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Они касаются вместе

* Доклад, представленный на научной конференции Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева в декабре 1956 г. Печатается здесь со значительными сокращениями.

с тем широкой области учения об атомных спектрах, поскольку с распределением электронов связана энергетическая последовательность возбужденных состояний атомов, а следовательно, и закономерности переходов из одного состояния в другое, сопровождающихся излучением или поглощением энергии.

Проблема распределения атомных электронов является, таким образом, одним из связующих звеньев между химией и атомной физикой, между периодическим законом, строением электронной оболочки и спектрами атомов.

Теория «идеальной системы элементов» и ее недостатки

Как известно, уровень энергии электрона в таком простейшем атоме, как атом водорода, определяется преимущественно значением главного квантового числа, являющегося одним из параметров волновой функции электрона. Вообще же состояние электрона в атоме характеризуется определенным сочетанием значений четырех квантовых чисел — главного n , орбитального l , магнитного m_l и спинового m_s . Если главное квантовое число определяет энергию, а следовательно, и среднее расстояние орбиты электрона от центра атома водорода, то орбитальное квантовое число (его значение) отвечает определенным конфигурациям движения электрона, как бы «форме» электронного облака. Число m_l связано с магнитным орбитальным моментом, а спиновое квантовое число m_s — с направлением собственного вращения электрона.

В основе классической теории атома лежит принцип квантовомеханического запрета (запрет Паули), согласно которому в одном атоме не может быть двух электронов, занимающих уровни с тождественным сочетанием значений четырех квантовых чисел (n, l, m_l, m_s). Этот запрет, собственно, и приводит к тому, что в многоэлектронном атоме имеет место *распределение электронов* по нетождественным квантовым уровням — с разным набором значений квантовых чисел.

Запрет Паули ограничивает максимальное число электронов при данном сочетании значений n, l и m_l двумя электронами с противоположным направлением спина ($m_s = +\frac{1}{2}$ и $m_s = -\frac{1}{2}$). При данном сочетании значений кванто-

вых чисел n и l (главного и орбитального) число нетождественных состояний, а следовательно, и максимальное число электронов равно $2(2l + 1)$, ибо число m_l при данном l принимает $2l + 1$ целочисленных значений от $-l$ до $+l$ включительно. Отсюда число нетождественных квантовых состояний при каком-то одном значении главного квантового числа n , а значит, и максимальное число электронов с данным n равно

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

В соответствии с этим в многоэлектронном атоме электроны образуют последовательные «слои», или «оболочки», отвечающие значениям главного квантового числа 1, 2, 3, 4 и т. д. (эти слои обозначают обычно латинскими буквами K , L , M , N и т. д.); максимальное число электронов в каждом из таких слоев равно $2n^2$, т. е. составляет 2, 8, 18, 32 и т. д. электронов.

Исходя из общего представления о *доминирующей роли главного квантового числа* в определении уровня энергии, классическая теория идеальной системы элементов постулирует некоторую идеальную или нормальную последовательность заполнения квантовых уровней электронами (по мере увеличения количества электронов в атоме) — от групп уровней с меньшим значением главного квантового числа n к группам уровней с большим значением n . Согласно этой теории, замкнутая электронная конфигурация должна бы образоваться при завершении заполнения каждого из слоев K , L , M , N и т. д. и в каждом периоде должно бы происходить заполнение одного из таких слоев со значением n , равным номеру периода.

Изложенная здесь кратко схема служит до сих пор основой изучения теории периодической системы в курсах физики и химии. Ее успех был подлинным триумфом квантовой механики, позволившей полностью теоретически предсказать строение первых периодов системы Д. И. Менделеева. Однако так называемая идеальная система элементов хорошо совпадает с действительной периодической системой лишь в весьма ограниченной области. Строго говоря, эта область ограничивается первыми 18 (или даже 17) элементами от H до Ag (или от H до Cl) из общего числа свыше ста элементов. Следовательно, только около 17%

общего числа элементов представляют собой ту часть периодической системы, где идеальная схема дает удовлетворительное отражение действительной закономерности. Начиная с калия ($Z = 19$) и до трансурановых элементов реальная последовательность заполнения (с увеличением Z) квантовых уровней электронами и реальное строение периодической системы элементов резко расходятся с изложенной выше идеальной схемой. В этой обширной области господствуют многочисленные аномалии, нарушения так называемой нормальной (с точки зрения теории идеальной системы элементов) последовательности заполнения электронных уровней и отклонения фактического строения периодической системы от идеального. Отсюда возникли поиски нового ответа на вопрос о закономерностях, которым подчиняется последовательность заполнения электронных уровней атомов, определяющая реальное строение периодической системы элементов на всем ее протяжении.

Надо заметить, что поиски этого нового решения стали особенно актуальными, когда сильно возрос интерес к элементам тех областей периодической системы, в которых доминируют упомянутые отступления от идеальной схемы классической теории, нарушения так называемого нормального порядка заполнения электронных уровней. Пока, например, агрохимикам приходилось иметь дело почти исключительно с элементами первых трех периодов системы Менделеева, вопрос о конфликтах классической теории в четвертом, пятом, шестом и седьмом периодах этой системы не представлял для них существенного интереса. Однако положение резко изменилось, когда задачи, возникшие в связи с овладением и широким использованием атомной энергии, ввели в сферу непосредственных интересов многих исследователей такие элементы, которые ранее не привлекали их внимания. Сюда относятся, в частности, элементы, к которым принадлежат радиоактивные продукты деления тяжелых ядер, изучение поведения которых при вовлечении в круговорот веществ стало одной из актуальных проблем. Все эти элементы, а также большинство естественно-радиоактивных элементов, трансураниды, многие из элементов, используемых в полупроводниковой технике, занимают места в таких областях периодической системы, которые весьма далеки от того ограниченного интервала значений Z , где классическая теория идеальной системы элементов давала удовлетворительное решение задачи о распределении атомных электронов.

Поиски нового решения и открытие $(n + l)$ -области

Если теоретическая схема в какой-то части хорошо согласуется с фактами, а в другой — расходится с ними, то возникающие расхождения можно или рассматривать до некоторых пор как мало существенные детали, не вызывающие необходимости пересмотра теории, или же видеть в них недостаток самой теории и тогда искать пути ее совершенствования или замены новой.

Исследование вопросов о последовательности термов в спектрах многоэлектронных атомов и о распределении атомных электронов как функции порядкового номера элемента привело автора ко второму из этих путей. В основе полученного решения лежит открытие существования так называемой $(n + l)$ -области, т. е. некоторой области атомных состояний, в пределах которой энергетическая последовательность уровней зависит в большей степени от значения суммы главного и орбитального квантовых чисел, чем только от одного главного квантового числа. Существование $(n + l)$ -области — эмпирический факт. Он связан с тем, что энергия электрона в атоме зависит преимущественно от значений двух квантовых чисел, имеющих вполне определенный физический смысл, — радиального квантового числа n_r и орбитального квантового числа l .

Радиальное квантовое число n_r равно числу узлов радиальной составляющей волновой функции электрона, а орбитальное квантовое число l связано с формой электронного облака, наличием большего или меньшего числа узловых поверхностей волновой функции, проходящих через центр атома. Значения n_r и l играют приблизительно одинаковую роль в определении уровня энергии атома водорода: она зависит от простой суммы n_r и l , а так как главное квантовое число n равно $n_r + l + 1$, то энергия и определяется в данном частном случае значением главного квантового числа. Эта зависимость сохраняет свое значение также в других случаях, кроме атома водорода, но в более общем виде. Допуская возможность неодинаковой роли n_r и l в определении уровня энергии, ее можно представить зависящей от суммы $n_r + \beta l$, где β — некоторый коэффициент, величина которого характеризует относительный вес n_r и l в выражении энергии, например,

$$E = f(n_r + \beta l + 1 - \Delta_s), \quad (2)$$

где Δ_s — квантовый дефект s -термов. Если $\Delta_s = 0$ и $\beta = 1$, как это имеет место в случае атома водорода, то уравнение (2) превращается в

$$E = f(n_r + l + 1) = f(n). \quad (3)$$

Открытие $(n + l)$ -области состоит в том, что в пределах некоторой, довольно большой, совокупности атомных состояний значение коэффициента β оказывается близким к 2, т. е. существует область, где

$$E \sim f(n_r + 2l + 1 - \Delta_s) \quad (4)$$

или (так как $n_r + 2l + 1 = n + l$)

$$F \sim f(n + l - \Delta_s). \quad (5)$$

В таблице на стр. 131 показаны примерные границы $(n + l)$ -области. Как видно из этой таблицы, $(n + l)$ -область имеет место у нейтральных многоэлектронных атомов и включает основное и некоторую совокупность близких к основному (с невысокими значениями l) возбужденных состояний, отличающихся от основного состояния положением одного из внешних электронов (число экранирующих электронов равно $Z - 1$). За границами $(n + l)$ -области находятся элементы с невысоким значением Z (например $Z < 10$), а у атомов с большим Z вне $(n + l)$ -области находятся, с одной стороны, глубокие рентгеновские уровни и, с другой, уровни внешнего излучающего электрона с высокими значениями l , где сохраняется преимущественная зависимость энергии от главного квантового числа n .

Сочетание этих двух областей [т. е. n -области и $(n + l)$ -области], собственно, и является причиной создавшегося положения с теорией периодической системы и живучести теории так называемой идеальной системы элементов. Действительно, существует большое количество примеров, говорящих в пользу представления о том, что именно главное квантовое число определяет энергию электрона. $(n + l)$ -Область ограничена как бы с трех сторон n -областью. Однако нетрудно убедиться в том, что для химии, для химических свойств атомов, закономерности, обусловленные существованием $(n + l)$ -области, имеют фундаментальное значение. Она относится именно к тем электронам (внешним) и к тем состояниям (невысокие значения l), которые прежде всего определяют химические свойства атомов и такие процессы обмена энергией, которые совершаются при невысоких степенях возбуждения.

Введение понятия об $(n + l)$ -группе

Открытие $(n + l)$ -области послужило основанием введению понятия об $(n + l)$ -группе, как о совокупности квантовых уровней с одинаковым значением суммы $n + l$. Введение понятия об $(n + l)$ -группе явилось ключом к дальнейшему развитию базирующейся на некоторой общей основе теории, приведшей к выводу ряда взаимосвязанных между собой $(n + l)$ -правил и рациональному решению многих частных задач, относящихся к зависимости между Z и распределением атомных электронов.

Подводя итоги проведенной в этом направлении работы, отдельные звенья которой отражены в ряде сообщений [12—25, 70, 82—84, 89, 96, 100, 102, 103], надо сказать, что развитие представления об $(n + l)$ -области, введение понятия об $(n + l)$ -группе и дальнейшая формулировка ряда $(n + l)$ -правил и следствий из них были сделаны мной независимо от авторов, обращавшихся ранее к сложению квантовых чисел n и l при описании таблицы элементов и электронных конфигураций атомов. Ссылки на работы этих авторов делались [19, 82, 83] по мере того, как они становились мне известными.

В 1946 г. во французском журнале *Annales de Physique* была опубликована работа Ю-Та [3], сформулировавшего правило заполнения электронных уровней при помощи сложения n и l . Позднее, в 1947 г. Симмонс [4], а в 1948 г. Каррол и Лерман [7], очевидно независимо от Ю-Та, также обратили внимание на то, что последовательность заполнения электронных уровней атомов отвечает возрастанию значений $n + l$. Но существования $(n + l)$ -области они не заметили и не вскрыли связи между энергетической последовательностью термов в спектрах многоэлектронных атомов и правилом заполнения уровней электронами по возрастающим значениям $n + l$. Ни одним из них не было введено понятия об $(n + l)$ -группе и, таким образом, еще не было создано достаточно надежной основы для дальнейшего развития теории. Поэтому работы эти не были развиты далее самими авторами и не привлекли к себе большого внимания.

В 1952 г. уже после опубликования первых моих сообщений об $(n + l)$ -группах, появилась работа Хакала [47], предложившего математическое выражение зависимости между Z и числом электронов на уровнях n, l -подгруппы, заполняемой последней в данном интервале значений Z . Но и

этот автор не использовал понятия об $(n + l)$ -группе, не затронул энергетических аспектов проблемы, и полученное им решение носило довольно формальный характер. Однако уравнение, полученное Хакала, оказало влияние на последующее развитие теории, ибо оно наталкивало на мысль о возможности рационального решения общей задачи о распределении атомных электронов как функции Z на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Ниже кратко излагаются основы этого решения.

Правила, формулируемые при помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней

Положение о существовании $(n + l)$ -области представляет собой первое наиболее общее правило, основанное на группировке квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел. Оно гласит, что в области, включающей основное состояние и некоторую совокупность близких к основному возбужденных состояний нейтрального многоэлектронного атома с одним излучающим электроном, энергия зависит в большей мере от суммы $n + l$, чем только от n . Это положение является, если можно так выразиться, энергетической основой дальнейшего развития теории, базирующейся на $(n + l)$ -группировке квантовых уровней.

Второе правило, тесно связанное с первым, состоит в том, что основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном всегда является термом с минимальным значением $n + l$. Третье положение, непосредственно вытекающее из предыдущего, гласит, что электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента, занимает в основном состоянии уровень с наименьшим возможным для него без нарушения запрета Паули, значением $n + l$ [есть лишь один случай, когда эти два взаимосвязанные правила не выполняются (при $Z = 46$)].

Далее следует правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и как часть его правило заполнения n, l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы.

Наконец, на основе $(n + l)$ -группировки квантовых уровней было впервые дано строгое теоретическое определение совокупности уровней, заполняемых электронами в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов на протяжении периода системы Менделеева. Эта

совокупность включает s -уровень одной $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, и все, кроме s (если они есть), уровни $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода. Необходимо подчеркнуть, что нет ни одного случая, когда бы это правило не соблюдалось, и что все непосредственно вытекающие из него решения дают точное совпадение с эмпирическими данными на всем протяжении периодической системы без единого исключения.

Введение понятия об $(n + l)$ -группе позволило дать не только строгую формулировку правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и других $(n + l)$ -правил, главнейшие из которых только что перечислены, но и следствиям, вытекающим из них, придать рациональное математическое выражение. При этом, если существование $(n + l)$ -области надо рассматривать как открытое эмпирически, то полученные на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и общих положений квантовой механики математические выражения, относящиеся к зависимости между Z и распределением атомных электронов, представляют собой *теоретические* следствия одного общего принципа и поэтому ни в коей мере не могут быть названы эмпирическими.

Число нетождественных квантовых состояний в пределах одной или нескольких $(n + l)$ -групп

Прежде всего к числу выражений, полученных в связи с введением понятия об $(n + l)$ -группе, относится выражение для числа нетождественных квантовых состояний в пределах одной $(n + l)$ -группы. Это выражение имеет вид

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \begin{cases} 0,5(n + l + 1)^2, & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ 0,5(n + l)^2, & \text{если } n + l \text{ четно,} \end{cases} \quad (6)$$

где $N_{n+l}(\text{макс.})$ — число нетождественных квантовых состояний с данным значением $n + l$, равное максимальному числу электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули уровни одной $(n + l)$ -группы с этим значением $n + l$.

Далее, исходя из уравнения (6), опять-таки теоретически, было получено выражение для числа нетождественных

квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими некоторого заданного значения этой суммы:

$$K(y) = \frac{1}{6} y^3 + \delta; \quad (7)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} y, & \text{если } y \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3} y, & \text{если } y \text{ четно,} \end{cases}$$

где $K(y)$ — число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими чем y . Другими словами, величина $K(y)$ равна максимальному числу электронов, способных без нарушения запрета Паули заполнить уровни совокупности $(n + l)$ -групп со всеми значениями $n + l < y$.

При помощи оператора K удастся в весьма простой математической форме выразить многочисленные частные зависимости, вытекающие из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и других сформулированных выше $(n + l)$ -правил.

Граничные значения Z

При помощи оператора K на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп была получена общая система решения задач, относящихся к распределению атомных электронов. Первой ступенью этого общего решения является нахождение выражений для граничных значений Z , отвечающих началу и окончанию заполнения электронами тех или других совокупностей, групп и подгрупп квантовых уровней.

Пусть a — некоторое квантовое число, или сочетание нескольких квантовых чисел, или же некоторая функция квантовых чисел. *Нулевым граничным значением* назовем наибольшее значение Z , при котором еще не начинается заполнение совокупности уровней, характеризуемых величиной a .

Это нулевое граничное значение будем обозначать символом 0Z_a . В табл. 1 показаны выражения для таких нулевых граничных значений, когда $a = n + l$, $a = n$, $a = l$ и т. д. Вычисленные по этим формулам значения 0Z_a в большинстве своем совпадают с эмпирическими.

Таблица 1

Выражения для нулевого граничного значения Z

a	0Z_a
$n + l$	${}^0Z_{n+l} = K(n + l)$
n	${}^0Z_n = K(n + 1) - 2$
l	${}^0Z_l = K(2l + 1)$
n_r	${}^0Z_{n_r} = K(n_r + 2) - 2$
n, l	${}^0Z_{n, l} = K(n + l + 1) - 2(l + 1)^2$
n, n_r	${}^0Z_{n, n_r} = K(2n - n_r) - 2(n - n_r)^2$
l, n_r	${}^0Z_{l, n_r} = K(2l + n_r + 2) - 2(l + 1)^2$
m	${}^0Z_m = K(m + 1) - 2$

Примечание. $m = \begin{cases} n + l, & \text{если } l = 0, \\ n + l - 1, & \text{если } l > 0, \end{cases}$

В табл. 2 приведены выражения для граничного значения Z , отвечающего окончанию заполнения совокупности квантовых уровней, характеризуемых величиной a . Это *конечное граничное значение* Z обозначается символом ${}_aZ$. Вычисленные по приведенным в табл. 2 формулам значения ${}_aZ$ в подавляющем большинстве случаев совпадают с эмпирическими.

Таблица 2

Выражения для конечного граничного значения Z

a	${}_aZ$
$n + l$	${}_{n+l}Z = K(n + l + 1)$
n	${}_nZ = K(2n) - 2(n - 1)^2$
n, l	${}_{n, l}Z = K(n + l + 1) - 2l^2$
n, n_r	${}_{n, n_r}Z = K(2n - n_r) - 2(n - n_r - 1)^2$
l, n_r	${}_{l, n_r}Z = K(2l + n_r + 2) - 2l^2$
m	${}_mZ = K(m + 2) - 2$

Примечание. $m = \begin{cases} n + l, & \text{если } l = 0, \\ n + l - 1, & \text{если } l > 0. \end{cases}$

Отклонения между вычисленными и эмпирическими значениями 0Z_a и ${}_aZ$, встречающиеся в отдельных случаях, крайне немногочисленны и, как правило, весьма невелики (чаще всего они не превышают единицы).

Распределение электронов как функция атомного номера

Пусть N_a — число электронов, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением одного из квантовых чисел, или с данным сочетанием значений двух квантовых чисел, или с данным значением некоторой их функции.

Решение задачи о распределении электронов сводится к определению величины N_a для любого Z при данном a . Приведем здесь пример такого решения для случая, когда $a = n + l$, пользуясь граничными значениями ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$, выражения для которых приведены в табл. 2 и 3.

$$N_{n+l} = 0, \text{ если } Z \leq K(n+l), \quad (8)$$

$$N_{n+l} = Z - K(n+l), \text{ если } K(n+l) \leq Z \leq K(n+l+1), \quad (8a)$$

$$N_{n+l} = N_{n+l}(\text{макс}), \text{ если } Z \geq K(n+l+1). \quad (8б)$$

Уравнения (8), (8a) и (8б) описывают одноступенчатую зависимость между Z и N_{n+l} , определяя границы областей, где N_{n+l} постоянно [равно нулю или $N_{n+l}(\text{макс})$] или возрастает пропорционально увеличению Z .

Примером описания аналогичной одноступенчатой зависимости может служить также выражение для числа электронов, занимающих в атоме уровни, принадлежащие к совокупности подгрупп, заполняемых электронами на протяжении периода системы Менделеева.

Случаи одноступенчатой зависимости имеют место, когда заполнение рассматриваемого множества уровней с данным a не прерывается заполнением уровней другого множества с другим значением a .

Для описания *многоступенчатых* зависимостей между Z и N_a в тех случаях, когда заполнение множества уровней с данным значением a прерывается заполнением уровней, принадлежащих к множествам с другими значениями a , мы вводим понятие о порядковом номере подгруппы с данным a , обозначая его x_a . Например, порядковый номер подгруппы с данным значением l обозначается x_l , порядковый

номер подгруппы с данным n обозначается x_n и т. д. В качестве примера описания многоступенчатой зависимости N_a от Z , основанного на изложенном здесь общем принципе, приведем описание зависимости между Z и N_l , т. е. числом электронов с данным значением орбитального квантового числа l :

$$N_l = 0, \text{ если } Z \leq K(2l + 1), \quad (9)$$

$$N_l = Z + 2l^2 + 2(2l + 1)x_l - K(2l + x_l + 1),$$

если

$$K(2l + x_l + 1) - 2(l + 1)^2 \leq Z \leq K(2l + x_l + 1) - 2l^2, \quad (9a)$$

$$N_l = 2(2l + 1)x_l,$$

если

$$K(2l + x_l + 1) - 2l^2 \leq Z \leq K(2l + x_l + 2) - 2(l + 1)^2, \quad (9б)$$

где N_l — число электронов с данным l , а $x_l = 1, 2, 3$ и т. д. Аналогичным образом на той же общей основе описывается зависимость между Z и числом электронов с данным значением n или с данным значением n_r .

Зависимость между Z и числом электронов, заполняющих уровни каждой отдельной подгруппы с заданным сочетанием значений двух квантовых чисел (n и l , или n и n_r , или l и n_r), является одноступенчатой и описывается при помощи соответствующих граничных значений 0Z_a и ${}_aZ$, выражения для которых приведены в табл. 1 и 2. В общей форме для всех таких подгрупп

$$N_a = 0, \text{ если } Z \leq {}^0Z_a, \quad (10)$$

$$N_a = Z - {}^0Z_a, \text{ если } {}^0Z_a \leq Z \leq {}_aZ, \quad (10a)$$

$$N_a = N_a(\text{макс}), \text{ если } Z \geq {}_aZ. \quad (10б)$$

Получаемые подобным путем решения дают весьма удовлетворительное соответствие эмпирических и вычисленных значений N_a .

Общее решение задачи о первом появлении

На основе найденных выражений для граничных значений 0Z_a довольно просто решается задача о так называемом *первом появлении*. Пусть Z_a — значение атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбуж-

денных атомов которого должен появиться первый электрон с данным значением a , где a отвечает квантовому числу, или сочетанию двух квантовых чисел, или некоторой функции квантовых чисел. Тогда

$$Z_a = {}^0Z_a + 1. \quad (11)$$

Аналогично могут быть получены выражения для величины атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого впервые появляются два электрона с данным значением a :

$${}^2Z_a = {}^0Z_a + 2. \quad (12)$$

В виде примера решения задачи о первом появлении приведем здесь выражения для Z , отвечающих первому появлению электрона с данным значением орбитального квантового числа l

$$Z_l = K(2l + 1) + 1. \quad (13)$$

Так как в функцию $K(2l + 1)$ величина l входит с коэффициентом 2, то от операторного выражения здесь можно перейти к простым алгебраическим формулам

$$Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (5 - 2l), \quad (14)$$

$${}^2Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (11 - 2l). \quad (15)$$

Из восьми возможных случаев сопоставления эмпирических и вычисленных по уравнениям (14) и (15) значений Z в семи имеет место полное совпадение и в одном — расхождение на единицу (для $l = 3$ вычисленное значение Z_l равно 57, тогда как фактически впервые f -электроны появляются при $Z = 58$).

От выражений для Z_l и 2Z_l можно перейти [106] при помощи простых рекуррентных соотношений к выражениям для первого появления электронов, принадлежащих ко второй, третьей и т. д. l -подгруппам, а именно

$$Z_{lII} = Z_l + 2(l + 1)^2, \quad (16)$$

$$Z_{lIII} = Z_{lII} + 2(l + 2)^2, \quad (17)$$

$$Z_{lIV} = Z_{lIII} + 2(l + 2)^2, \quad (18)$$

$$Z_{lV} = Z_{lIV} + 2(l + 3)^2 \text{ и т. д.} \quad (19)$$

Выражение (16) дает значения Z для первого появления $2s$ -, $3p$ -, $4d$ - и $5f$ -электронов, выражение (17) соответственно для первого появления $3s$ -, $4p$ - и $5d$ -электронов и т. д. Все эти выражения, так же как и предыдущие, в большинстве случаев дают очень хорошее совпадение вычисленных и эмпирических значений Z .

Приведенные примеры показывают возможность рационального описания зависимости между Z и распределением атомных электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов. Это описание базируется на правилах, формулируемых при помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней.

Некоторые из полученных на этой основе выражений, как, например, решение задачи о первом появлении электронов с данным l , близки по своей математической форме к выражениям, вытекающим из анализа статистической модели атома. Однако общее решение задачи о зависимости между Z и распределением атомных электронов, основанное на статистической теории, не отражало ступенчатого характера заполнения групп и подгрупп квантовых уровней, обуславливающего реальное строение периодической системы и действительную структуру электронной оболочки атомов. Такая ступенчатость описывается выражениями, полученными на основе $(n + l)$ -правил.

Соответствие эмпирических данных и следствий, вытекающих из этих правил, сохраняющееся на всем протяжении периодической системы, и возможность рационального решения на развитой общей основе многочисленных частных задач, относящихся к распределению атомных электронов, заставляют обратить внимание на целесообразность использования достигнутых результатов при изучении тех разделов теории атома, которые относятся к объяснению связи между периодическим законом, строением электронной оболочки и спектрами атомов.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ Z И РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ [107]

Распределение электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов по квантовым уровням определяется последовательностью заполнения уровней с увеличением атомного номера элемента. Как известно,

эта последовательность с довольно большой строгостью подчиняется правилу, которое получило название правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп дано решение ряда частных задач, относящихся к зависимости между Z и распределением атомных электронов. На этой основе получены выражения для Z_l — атомного номера элемента, отвечающего первому появлению электрона с данным значением орбитального квантового числа [22, 24], для Z_n , Z_r и Z_{n+l} , т. е. для первого появления электронов с данным значением главного, радиального или суммы главного и орбитального квантовых чисел [83, 102]; на той же основе было дано общее выражение зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в атоме [25]. Формулу Хаккала [47] для Z , отвечающего заданному числу электронов, занимающих уровни той n , l -подгруппы, которая заполняется последней в данном интервале значений Z , также надо отнести к числу вытекающих из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Наконец, это же правило положено в основу определения совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода и теоретического решения вопроса о длине периодов системы Менделеева [20].

Ранее отмечалось, что некоторые выражения, полученные на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, по своей форме весьма близки к аналогичным же выражениям, вытекающим из анализа статистической модели атома [22, 24].

Однако следует иметь в виду, что статистическая модель не отражает таких деталей распределения, которые связаны со ступенчатым характером изменения (с увеличением Z) числа электронов, заполняющих ту или другую группу уровней, и с образованием на определенных этапах последовательного заполнения уровней электронами замкнутых электронных конфигураций.

Здесь будет показано, каким образом общее описание подобного рода ступенчатых зависимостей, а следовательно, и решение задачи о распределении электронов как функции Z , может быть дано на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. В общем виде, если N_a — число электронов, заполняющих в нейтральном атоме уровни, принадлежащие к совокупности, характеризуемой заданным значением некоторой величины a , то

$$\frac{1}{Z} \sum N_a = 1, \quad (1)$$

где суммирование производится по всем значениям a . Таким образом, определение зависимости между Z и распределением электронов сводится к нахождению величины N_a для любого Z при данном a .

Рассмотрим решение этой задачи для таких случаев, когда N_a — число электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни: а) с данным значением некоторой функции квантовых чисел, б) с заданным сочетанием значений двух квантовых чисел и в) с заданным значением одного из квантовых чисел.

Если увеличение N_a происходит пропорционально увеличению Z в пределах одного, определенного интервала значений Z , то такую зависимость будем называть одноступенчатой. К этому случаю относится, в частности, зависимость между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. Так как $(n+l)$ -группы, согласно приведенному выше правилу, заполняются последовательно, от $(n+l)$ -групп с меньшим значением $n+l$ к $(n+l)$ -группам с большим значением $n+l$, то для описания зависимости между Z и N_{n+l} необходимо определить два граничных значения Z , в промежутке между которыми происходит заполнение уровней данной $(n+l)$ -группы. Одно из этих граничных значений Z отделяет область, где $N_{n+l} = 0$, от промежутка, где N_{n+l} возрастает пропорционально увеличению Z , а второе граничное значение отделяет этот промежуток от области, в которой все уровни данной $(n+l)$ -группы заполнены.

Пусть ${}^0Z_{n+l}$ — первое из этих граничных значений Z , а ${}_nZ$ — второе граничное значение Z . Величина ${}^0Z_{n+l}$ отвечает, следовательно, наибольшему атомному номеру, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов нет электронов, заполняющих уровни с данным значением $n+l$. Величина же ${}_nZ$ представляет собой наименьшее Z , при котором в нейтральном невозбужденном атоме заполнены все уровни с данным значением $n+l$.

Согласно правилу последовательного заполнения $(n+l)$ -групп, электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому ($X^+ + e^- \rightarrow X$), занимает в основном состоянии уровень с минимальным, возможным без нарушения

запрета Паули, значением $n + l$ [17, 19]. Отсюда следует, что величина ${}^0Z_{n+l}$ должна быть равна числу нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими заданного значения этой суммы.

В работе [102] показано, что число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими некоторого целого числа y , может быть выражено следующей функцией $K(y)$:

$$K(y) = \frac{1}{6} y^3 + \delta; \quad (2)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} y, & \text{если } y \text{ нечетно;} \\ +\frac{1}{3} y, & \text{если } y \text{ четно.} \end{cases}$$

Пользуясь оператором K , можем написать

$${}^0Z_{n+l} = K(n+l); \quad (3)$$

$${}_{n+l}Z = K(n+l+1). \quad (4)$$

Одноступенчатая зависимость между Z и N_{n+l} описывается при помощи найденных граничных значений Z так:

$$N_{n+l} = 0, \text{ если } Z \leq K(n+l); \quad (5)$$

$$N_{n+l} = Z - K(n+l), \text{ если } K(n+l) \leq Z \leq K(n+l+1); \quad (5a)$$

$$N_{n+l} = K(n+l+1) - K(n+l), \text{ если } Z \geq K(n+l+1). \quad (5b)$$

Вычисленные по этим формулам значения N_{n+l} в подавляющем большинстве случаев совпадают с эмпирическими. Случай наибольшего расхождения между вычисленным и эмпирическим значением N_{n+l} (на два электрона) имеет место при $Z = 46$ (для $n + l = 5$ и 6); в других, весьма немногих случаях, а именно при $Z = 24$ и 29 ($n + l = 4$ и 5), $Z = 41, 42, 44, 45$ и 47 ($n + l = 5$ и 6) и $Z = 78$ и 79 ($n + l = 6$ и 7), встречаются расхождения на один электрон.

Аналогично предыдущему описывается на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп одноступенчатая зависимость между Z и числом электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни, принадлежащие к совокупности, включающей s -подгруппу одной $(n + l)$ -группы и все, кроме s (если они есть), подгруппы следующей, ближайшей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$,

на единицу большим. Эта совокупность уровней, как было установлено [20], заполняется на протяжении периода системы Менделеева, и окончание заполнения именно такой совокупности уровней отвечает каждый раз образованию замкнутой электронной конфигурации инертного газа [14].

В соответствии с приведенным определением совокупность уровней, заполняемых на протяжении периода, можно характеризовать значением некоторой функции квантовых чисел n и l . Примем

$$\varphi(n, l) = n + l - \frac{l}{l + d}, \quad (6)$$

где d — некоторое положительное число, например $1/2$ [96]*.

Пользуясь обозначением $[\varphi(n, l)]$ для целой части величины $\varphi(n, l)$, можем написать

$$[\varphi(n, l)] = \begin{cases} n + l, & \text{если } l = 0, \\ n + l - 1, & \text{если } l > 0. \end{cases} \quad (7)$$

Таким образом, совокупность уровней с данным значением целой части $\varphi(n, l)$ включает s -подгруппу со значением $n + l = [\varphi(n, l)]$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = [\varphi(n, l)] + 1$. Так как номер периода в системе Менделеева равен главному квантовому числу s -подгруппы, заполнением которой начинается период, то номер периода численно равен значению $[\varphi(n, l)]$ для тех подгрупп, которые заполняются в данном периоде. Граничные значения Z , определяющие промежуток, в пределах которого заполняются уровни с данным значением $[\varphi(n, l)]$, являются в связи со сказанным границами периодов системы Менделеева. Выражение для этих граничных значений, вытекающее из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, может быть дано при помощи оператора K по (2)

$${}^0Z_m = K(m + 1) - 2; \quad (8)$$

$${}_mZ = K(m + 2) - 2, \quad (9)$$

где m — номер периода.

* Другим частным случаем ($d = 1$) является выражение, примененное ранее в работе [2].

Если теперь обозначить через N_m число электронов, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением целой части $\varphi(n, l)$, причем

$$m = [\varphi(n, l)], \quad (10)$$

то зависимость между Z и N_m можно описать так

$$N_m = 0, \text{ если } Z \leq K(m+1) - 2; \quad (11)$$

$$N_m = Z + 2 - K(m+1), \text{ если } K(m+1) - 2 \leq Z \leq K(m+2) - 2; \quad (11a)$$

$$N_m = K(m+2) - K(m+1), \text{ если } Z \geq K(m+2) - 2. \quad (11b)$$

Следует отметить тот факт, что *все без исключения эмпирические значения N_m совершенно точно совпадают с вычисленными по формулам (11), (11a) и (11b).*

Перейдем к описанию одноступенчатой зависимости между Z и числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни подгруппы с заданным сочетанием значений квантовых чисел n и l . Граничные значения Z в этом случае будем обозначать как ${}^0Z_{n,l}$ (наибольшее Z , при котором еще не начато заполнение уровней данной n, l -подгруппы) и ${}_{n,l}Z$ (наименьшее значение Z , при котором все уровни данной n, l -подгруппы заполнены). Принимая во внимание, что в пределах каждой $(n+l)$ -группы сначала заполняются подгруппы с большим, а затем с меньшим l , находим*

$${}^0Z_{n,l} = K(n+l+1) - 2(l+1)^2; \quad (12)$$

$${}_{n,l}Z = K(n+l+1) - 2l^2. \quad (13)$$

Отсюда

$$N_{n,l} = 0, \text{ если } Z \leq K(n+l+1) - 2(l+1)^2; \quad (14)$$

$$N_{n,l} = Z + 2(l+1)^2 - K(n+l+1), \text{ если } K(n+l+1) - 2(l+1)^2 \leq Z \leq K(n+l+1) - 2l^2; \quad (14a)$$

$$N_{n,l} = 2(2l+1), \text{ если } Z \geq K(n+l+1) - 2l^2. \quad (14b)$$

* Тожественное формуле (12) выражение может быть получено из формулы Хакала [47].

$$Z = \left(\frac{1}{6}\right)(n+l)(n+l+1)(n+l+2) + \left(\frac{1}{4}\right)(n+l+1)[1 - (-1)^{n+l}] - 2(l+1)^2 + N,$$

если принять в ней $N = 0$ и $Z = {}^0Z_{n,l}$.

Отвечающие этим выражениям (14 — 14б) значения $N_{n,l}$ в большинстве случаев совпадают с эмпирическими *.

Уравнения (14) — (14б) могут быть преобразованы для описания той же зависимости, но при характеристике подгруппы уровней другой парой квантовых чисел, а именно, определенным сочетанием значений l и n_r или сочетанием значений n и n_r . Граничные значения Z получают тогда следующее выражение

$${}^0Z_{l,n_r} = K(2l + n_r + 2) - 2(l + 1)^2; \quad (15)$$

$${}_{l,n_r}Z = K(2l + n_r + 2) - 2l^2; \quad (16)$$

$${}^0Z_{n,n_r} = K(2n - n_r) - 2(n - n_r)^2; \quad (17)$$

$${}_{n,n_r}Z = K(2n - n_r) - 2(n - n_r - 1)^2. \quad (18)$$

Приведенными выше выражениями можно воспользоваться для описания *многоступенчатой* зависимости между Z и числом электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни, принадлежащие к группе с данным значением одного из квантовых чисел: l , n_r или n .

Введем понятие о порядковом номере подгруппы уровней, принадлежащей к группе с данным значением одного из этих квантовых чисел, обозначая символом x_l порядковый номер подгруппы с данным l , символом x_r — порядковый номер подгруппы с данным n_r и x_n — порядковый номер подгруппы с данным n . Порядковый номер подгруппы пусть отвечает энергетической последовательности подгрупп и очередности их заполнения в пределах каждой группы, в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Нетрудно убедиться, что этому условию удовлетворяют равенства $x_l = n_r + 1$, $x_r = l + 1$ и $x_n = l + 1$. Поэтому граничные значения Z , отвечающие последовательному заполнению подгрупп с данным значением l , могут

* По-видимому, только для двух элементов (Pd и Th) встречается расхождение между вычисленным и эмпирическим значениями $N_{n,l}$, превышающее единицу. Вычисленные по формуле (14а) значения $N_{n,l}$ для 4d- и 5s-подгрупп у палладия отвечают конфигурации $4d^85s^2$ и для 5f- и 7s-подгрупп у тория — конфигурации $5f^27s^2$, тогда как вероятной конфигурацией для Th считается $6d^27s^2$ (или $5f6d7s^2$) [108], а распределение электронов у палладия отвечает конфигурации $4d^{10}$. В других, немногочисленных, случаях расхождения между эмпирическими и вычисленными значениями $N_{n,l}$ не превышают единицы.

быть найдены подстановкой в уравнения (15) и (16) аргумента x_l вместо $n_r + 1$:

$${}^0Z_{l,x_l} = K(2l + x_l + 1) - 2(l + 1)^2; \quad (19)$$

$${}_{l,x_l}Z = K(2l + x_l + 1) - 2l^2. \quad (20)$$

Соответственно граничные значения Z , отвечающие последовательному заполнению подгрупп в пределах группы с данным n_r или в пределах группы с данным n , равны:

$${}^0Z_{n_r,x_r} = K(n_r + 2x_r) - 2x_r^2; \quad (21)$$

$${}_{n_r,x_r}Z = K(n_r + 2x_r) - 2(x_r - 1)^2; \quad (22)$$

$${}^0Z_{n,x_n} = K(n + x_n) - 2x_n^2; \quad (23)$$

$${}_{n,x_n}Z = K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2. \quad (24)$$

Заметим, что выражения (23) и (24) действительны при условии $x_n \leq n$.

Для описания многоступенчатой зависимости между Z и N_l , между Z и N_{n_r} и между Z и N_n , кроме граничных значений Z , отвечающих выражениям (19)–(24), надо принять во внимание граничные значения N_l , N_{n_r} и N_n , при которых оканчивается заполнение каждой подгруппы с данным l , с данным n_r или с данным n , характеризуемой соответственно порядковым номером подгруппы x_l , x_r или x_n . Так как число нетождественных квантовых состояний в пределах одной n , l -подгруппы равно $2(2l + 1)$, то значения N_l , при которых заканчивается заполнение x подгрупп с данным l , равно $2(2l + 1)x$, а значения N_n и N_{n_r} , при которых оканчивается заполнение x подгрупп с данным n_r и с данным n , равно $2x^2$. Принимая во внимание это обстоятельство и граничные значения Z по формулам (19), (20), многоступенчатую зависимость между Z и N_l можно описать так:

$$N_l = 0, \text{ если } Z \leq K(2l + 1); \quad (25)$$

$$N_l = Z + 2(2l + 1)x + 2l^2 - K(2l + x + 1),$$

если

$$K(2l + x + 1) - 2(l + 1)^2 \leq Z \leq K(2l + x + 1) - 2l^2; \quad (25a)$$

$$\begin{aligned} N_l &= 2(2l + 1)x, \text{ если } K(2l + x + 1) - 2l^2 \leq \\ &\leq Z \leq K(2l + x + 2) - 2(l + 1)^2, \end{aligned} \quad (25б)$$

где N_l — число электронов с данным значением орбитального квантового числа l , а переменная x принимает значения, равные 1, 2, 3 и т. д.

Соответственно зависимость между Z и N_{n_r} описывается следующим образом:

$$N_{n_r} = 0, \text{ если } Z \leq K(n_r + 2) - 2; \quad (26)$$

$$N_{n_r} = Z + 2x^2 + 2(x - 1)^2 - K(n_r + 2x),$$

если

$$K(n_r + 2x) - 2x^2 \leq Z \leq K(n_r + 2x) - 2(x - 1)^2; \quad (26a)$$

$$N_{n_r} = 2x^2, \text{ если } K(n_r + 2x) - 2(x - 1)^2 \leq Z \leq \\ \leq K(n_r + 2x + 2) - 2(x + 1)^2, \quad (26b)$$

где N_{n_r} — число электронов с данным значением радиального квантового числа n_r , а $x = 1, 2, 3 \dots$

Наконец, зависимость между Z и N_n можно описать так:

$$N_n = 0, \text{ если } Z \leq K(n + 1) - 2; \quad (27)$$

$$N_n = Z + 2x^2 + 2(x - 1)^2 - K(n + x), \text{ при } 0 < x \leq n$$

и если

$$K(n + x) - 2x^2 \leq Z \leq K(n + x) - 2(x - 1)^2; \quad (27a)$$

$$N_n = 2x^2 \text{ при } 0 < x < n$$

и если

$$K(n + x) - 2(x - 1)^2 \leq Z \leq K(n + x + 1) - 2(x + 1)^2; \quad (27b)$$

$$N_n = 2n^2, \text{ если } Z \geq K(2n) - 2(n - 1)^2, \quad (27b)$$

где N_n — число электронов с данным значением главного квантового числа.

Принимая во внимание, что окончанию заполнения группы уровней с данным n отвечает граничное значение $_{n, x_n}Z$ по уравнению (24) при $x_n = n$ [откуда и вытекает формула (27b)] и замечая, что $K(2n)$ не зависит от четности n , можем написать

$$_{n}Z = \frac{1}{6} (2n - 1)^3 + \frac{11}{6} (2n - 1), \quad (28)$$

где $_{n}Z$ — наименьшее Z , при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп должны быть заполнены все уровни с данным значением главного квантового числа n .

Введение

В основе современной теории периодической системы элементов Д. И. Менделеева, в ее связи со строением электронной оболочки и спектрами атомов лежит, как известно, представление о распределении атомных электронов по квантовым уровням. Атомам каждого элемента в их основном, невозбужденном состоянии свойственно некоторое определенное, присущее данному элементу распределение атомных электронов.

При переходе от одного элемента к другому в периодической системе с изменением заряда ядра и общего числа электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов изменяется распределение электронов по квантовым уровням. С другой стороны, при переходе атомов одного и то же элемента из одного энергетического состояния в другое энергетическое состояние, при отрыве или присоединении электронов, также имеет место изменение распределения атомных электронов — переход от одной электронной конфигурации к другой.

Между этими двумя типами переходов от одного распределения атомных электронов к другому существует глубокая взаимосвязь. Наличие этой взаимосвязи является одной из причин большого значения периодического закона и периодической системы элементов Д. И. Менделеева как основы, на которую постоянно опиралось и продолжает опираться развитие теоретических представлений о строении атомов вообще. Н. Бор в одной из первых своих работ о спектрах и строении атомов справедливо назвал периодическую систему элементов путеводной нитью в познании внутреннего строения электронной оболочки атомов, выяснении природы связи электронов в сформировавшемся многоэлектронном атоме [110]. Соответствие теоретических выводов, вытекающих из той или другой физической модели атома, периодическому закону всегда было и остается важнейшим критерием правильности теории, лежащей в основе такой модели.

По удачному выражению В. Н. Кондратьева [68], периодическая система, суммирующая периодичность химических свойств элементов, представляет собой наиболее убедительное, неопровержимое доказательство слойчатой,

групповой структуры электронной оболочки атомов. К этому надо добавить, что конкретное проявление этой периодичности в системе как в химических, так и в ряде физических свойств элементов (в особенности в атомных спектрах) можно рассматривать, в свою очередь, в качестве одного из убедительных доказательств того, что известная в настоящее время общая картина распределения атомных электронов по нетождественным квантовым уровням, объединяемым в определенные подгруппы и группы, отражает (конечно, лишь с некоторой степенью приближения) реальную, объективную природу групповой структуры электронной оболочки многоэлектронных атомов.

С данной точки зрения надо признать заслуживающей внимания задачу изучения и возможно более строгого определения закономерностей, которым подчиняется изменение распределения атомных электронов при переходе от одного элемента к другому в периодической системе*.

До последнего времени подобного рода закономерности обычно рассматривались в свете теории так называемой идеальной системы элементов, отвечающей некоторой воображаемой нормальной последовательности заполнения электронных слоев ($K, L, M, N \dots$ и т. д.) соответственно регулярному возрастанию значений главного квантового числа [63, 87]. Эта теория позволяла дать удовлетворительное теоретическое объяснение строению периодической системы элементов в самом ее начале — от водорода до аргона. На данном участке (а именно, от $Z = 1$ до $Z = 18$) предсказываемое теорией идеальной системы распределение атомных электронов полностью совпадает с фактическим. Однако в большей части реальной периодической системы — от калия до трансурановых элементов — господствуют многочисленные и весьма значительные отступления фактического распределения электронов от предсказываемого теорией идеальной системы; эти достигающие очень больших размеров отступления рассматриваются с точки зрения теории идеальной системы элементов как аномалии, как нарушения правильной, нормальной очередности заполнения электрон-

* Постановка этой задачи представляется, между прочим, своевременной также в связи с попытками проведения параллелей и нахождения некоторых взаимоотношений между электронными конфигурациями атомов, с одной стороны, и закономерностями, относящимися к системе атомных ядер, — с другой (см. например, работы [111, 112]).

ных групп и подгрупп [79, 63]. Поэтому теория идеальной системы элементов, сыгравшая известную положительную роль в развитии общих представлений о строении электронной оболочки атомов, не могла стать удовлетворительной основой для детального анализа и рационального теоретического определения зависимости между порядковым номером элемента (а следовательно, и его местом в периодической системе) и распределением атомных электронов.

В наших работах [12—15] была показана возможность решения этой задачи на другой основе — на основе некоторого общего правила, обобщающего фактические данные о распределении атомных электронов в связи с действительным строением реальной периодической системы элементов на всем ее протяжении. В настоящей работе дается систематическое описание полученных на этой основе выражений, характеризующих связь между порядковым номером элемента и распределением атомных электронов. При этом мы ограничиваемся (в данной работе) рассмотрением электронных конфигураций нейтральных атомов различных элементов в их основном, невозбужденном состоянии.

О других энергетических состояниях атомов мы будем здесь говорить лишь в связи с общей характеристикой тех обстоятельств, которые обуславливают существование упомянутого выше общего правила и оправдывают применение соответствующей группировки квантовых уровней для получения выражений, относящихся к зависимости между Z и распределением атомных электронов.

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп

В качестве одной общей основы излагаемого ниже анализа зависимости между атомным номером элемента и величинами, характеризующими распределение электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов, мы будем пользоваться правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, согласно которому с увеличением атомного номера элемента заполнение электронных уровней атомов происходит последовательно, от групп уровней с меньшим значением суммы главного n и орбитального l квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы — от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l .

Приведенная здесь формулировка правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп была предложена нами [12, 13, 15]. На существование этой закономерности в нескольких иных, неодинаковых по форме и по строгости выражениях указывали Ю-Та [3], Симмонс [4, 6], Каррол и Лерман [7], Хакала [5, 47] и позднее Рубинович [33]. Среди более ранних работ в особенности следует отметить работу Ю-Та*. Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп в приведенной выше форме отличается от описания, данного Ю-Та (как и в разной степени от формулировок других перечисленных здесь авторов), большей строгостью выражения и использованием понятия о $(n + l)$ -группе как о совокупности электронных уровней, включающей все возможные уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

Именно введение понятия о $(n + l)$ -группе** явилось ключом к дальнейшему развитию теории, опирающейся на правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, и к рациональному выводу на этой основе ряда частных зависимостей, представляющих следствие общего правила.

В последующих работах автора при помощи группировки уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел был сформулирован ряд дополнительных правил: о положении основного терма и об энергетической последовательности близких к основному термов в спектрах нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим элек-

* Эта работа несколько позже других стала известна автору данной статьи, в связи с чем в другой работе [83] было ошибочно указано, что суммирование квантовых чисел n и l при описании таблицы элементов впервые применено Симмонсом (см. также работу [82], примечание на стр. 67).

** В литературе того времени, к которому относится появление сообщений Ю-Та [3], Симмонса [4], Каррола и Лермана [7] и Хакала [5], обращает на себя внимание небольшая заметка Пао-Фанг-И [113], составившего графическую схему последовательности электронных уровней, в которой линиями (стрелками) были объединены подгруппы, принадлежащие к тому, что мы называем теперь $(n + l)$ -группой. Позднее аналогичная по существу графическая схема была описана Ганесаном [114]; в описании этой схемы говорится о диагональном направлении, которое опять-таки объединяет n , l -подгруппы, принадлежащие к одной $(n + l)$ -группе. Однако ни Пао-Фанг-И, ни Ганесан не только не ввели (или не использовали) понятие о $(n + l)$ -группе, но и вообще авторы этих заметок суммированием n и l для выражения зависимости, определяющей последовательность заполнения электронных уровней, не воспользовались.

троном [17—19]; о совокупности квантовых уровней, заполнение которых завершается образованием замкнутой электронной конфигурации [14, 16], о длине периода системы Д. И. Менделеева [20, 21]. Было показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп может быть дано решение некоторых частных задач, связанных с нахождением функциональных соотношений между местом элемента в периодической системе и распределением атомных электронов [22—25, 83, 96]. При этом было констатировано [22, 24], что некоторые полученные таким путем аналитические выражения по своей математической форме весьма близки к аналогичным же выражениям, выведенным теоретически на основе статистической модели атома [58, 59].

Ранее [83] был дан обзор правил, сформулированных при помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней, и показано, что эти правила обусловлены некоторой общей спецификой энергетических соотношений, типичной для периферической части электронной оболочки нейтральных многоэлектронных атомов в основном и близких к основному возбужденных состояниях. Эта специфика присуща довольно обширной области атомных явлений, которая была названа $(n + l)$ -областью, так как в ее пределах энергия в большей мере зависит от суммы главного и орбитального квантовых чисел, характеризующих состояние излучающего электрона, чем только от главного квантового числа. Одним из наиболее общих правил, обязанных существованию $(n + l)$ -области и отражающих указанную специфику, является положение о том, что электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному атому любого элемента ($X^+ + e^- \rightarrow X$), занимает в основном состоянии уровень с минимальным возможным для него без нарушения запрета Паули значением суммы главного и орбитального квантовых чисел [17—19].

Существование $(n + l)$ -области не противоречит тому, что за ее пределами, например в глубоких слоях электронной оболочки многоэлектронных атомов, сохраняется классическая, преимущественная зависимость энергии от главного квантового числа. Однако для периодической системы, для периодичности, проявляющейся в химических свойствах элементов, обусловленных в первую очередь поведением внешних электронов, специфика, присущая $(n + l)$ -области, должна играть первенствующую роль.

Таким образом, постепенно становилось все более и более ясным, что правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, отражающее конкретные формы проявления этой специфики по отношению к системе электронных конфигураций нейтральных атомов различных элементов в их основном, невозбужденном состоянии, должно быть признано имеющим фундаментальное значение для теории периодической системы.

На основе этого правила могут быть предсказаны нормальные электронные конфигурации нейтральных атомов в зависимости от порядкового номера элемента. Получаемые таким путем характеристики распределения атомных электронов весьма близки к эмпирическим. В связи с этим появилась возможность, отправляясь от одного общего правила, подвергнуть систематическому анализу и сопоставить между собой ряд имеющих здесь место зависимостей, дав им рациональную и строгую математическую формулировку.

В настоящей работе сделана попытка дать по возможности полное, законченное описание тех зависимостей (с выражением их в математической форме), которые относятся к распределению атомных электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов и которые могут быть выведены теоретически в качестве следствия правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Большинство приводимых ниже результатов было предметом рассмотрения в работах автора. К ним относятся, в частности, формулировки, определяющие закономерность первого появления атомных электронов с данным значением орбитального, главного, радиального или с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, а также выражения, описывающие зависимость между Z и числом атомных электронов с данным значением орбитального квантового числа.

Формула, выражающая зависимость между Z и числом атомных электронов, заполняющих на некотором определенном участке периодической системы уровни с данным сочетанием значений n и l , описана в работе Хакала [47]. Обращаясь в целях полноты изложения к выводу этих ранее описанных частных зависимостей*, мы имели вместе с тем

* В очень сжатой форме ранее был также описан способ общего решения задачи о распределении электронов как функции атомного номера [107].

в виду дать им несколько более простое выражение, соответственно общему, принятому здесь способу.

Обозначения и термины

В настоящей работе приняты следующие обозначения и термины: n , l -подгруппой или просто подгруппой называется совокупность всех квантовых уровней с заданным сочетанием значений двух квантовых чисел — главного n и орбитального l . В том случае, если рассматривается разбиение множества n , l -подгрупп на классы по значению l , то будет употребляться также термин l -подгруппа (вместо n , l -подгруппа с данным значением l); n -группа — совокупность, включающая все n , l -подгруппы с данным значением главного квантового числа; $(n + l)$ -группа — совокупность, включающая n , l -подгруппы с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

Число электронов, занимающих в атоме уровни данной n , l -подгруппы n -группы или $(n + l)$ -группы, будет обозначаться символами $N_{n,l}$, N_n и N_{n+l} . Число электронов, занимающих в атоме уровни с данным значением орбитального квантового числа, обозначается N_l , а число электронов с данным значением радиального квантового числа n_r — N_{n_r} .*

Число нетождественных квантовых состояний в пределах данной n , l -подгруппы, n -группы и $(n + l)$ -группы, равное максимальному числу электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули уровни данной подгруппы или группы, будем обозначать** соответственно как $N_{n,l}$ (макс), N_n (макс) и N_{n+l} (макс).

Символами Z_l , Z_n , Z_r и Z_{n+l} обозначается атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон с дан-

* Заметим, что по аналогии с N_n , N_l и т. д. число электронов с данным значением n_r следовало бы обозначать N_{n_r} , но для упрощения мы пишем вместо этого N_{n_r} ; то же относится к символам 0Z_r , Z_r и т. д. (вместо ${}^0Z_{n_r}$, Z_{n_r} и т. д.).

** Принятые здесь обозначения для N_{n+l} , N_{n+l} (макс) и т. д., несколько отличны от использованных в прежних работах автора [20, 22], в которых через N_{n+l} обозначалось число нетождественных квантовых состояний в пределах $(n + l)$ -группы. Принимая теперь для этой величины обозначение N_{n+l} (макс), мы пользуемся символом N_{n+l} (аналогично N_n , N_l и N_r) вообще для числа электронов, занимающих в атоме уровни с данным значением $n + l$.

ным значением соответственно орбитального, главного, радиального или суммы главного и орбитального квантовых чисел. Аналогично этому через $Z_{n,l}$ будем обозначать атомный номер элемента, отвечающий началу заполнения подгруппы уровней с данным сочетанием значений двух квантовых чисел — n и l .

Символами 2Z_l , 2Z_n , 2Z_r , ${}^2Z_{n+l}$ и ${}^2Z_{n,l}$ обозначается атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются *первые два электрона* с данным значением соответственно l , n , n_r , $n+l$ или с заданным сочетанием значений n и l . Кроме того, символами 0Z_l , 0Z_n , 0Z_r , ${}^0Z_{n+l}$ и ${}^0Z_{n,l}$ обозначим наибольшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов еще *нет электронов* с данным значением соответственно l , n , n_r , $n+l$ или с данным сочетанием значений n и l .

Наконец, для наименьшего Z , при котором в нейтральном невозбужденном атоме заполнены все уровни данной n -группы, $(n+l)$ -группы или n , l -подгруппы, введем обозначение соответственно ${}_nZ$, ${}_{n+l}Z$ и ${}_{n,l}Z$. Эти величины отвечают *окончанию заполнения* соответствующей группы или подгруппы уровней.

Ниже будут введены, кроме этого, следующие обозначения. Номер периода в системе Д. И. Менделеева обозначается строчной курсивной буквой m . Соответственно символ Z_m означает атомный номер элемента, начинающего период, а ${}_mZ$ — атомный номер элемента, оканчивающего период с данным значением m . *Число электронов*, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме уровни, принадлежащие к совокупности, включающей s -уровень $(n+l)$ -группы со значением $n+l$, равным m , и все, кроме s , уровни $(n+l)$ -группы со значением $n+l$, равным $m+1$, будем обозначать N_m , а число нетождественных квантовых состояний в пределах этой совокупности N_m (макс).

Оператор К. Для сокращенной записи выражений, отвечающих виду

$$\frac{1}{6} y^3 + \delta; \delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} y, & \text{если } y \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3} y, & \text{если } y \text{ четно,} \end{cases}$$

где y — любая принимающая целочисленные значения функция квантовых чисел, примем *

$$K(y) = \frac{1}{6} y^3 + \delta; \quad (1)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} y, & \text{если } y \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3} y, & \text{если } y \text{ четно.} \end{cases}$$

Ниже в табл. 1 даны значения $K(y)$ для $y = n + l$ и $y = n + l + 1$ в интервале от $n + l = 1$ до $n + l = 9$. Главная роль в выражении зависимости между y и $K(y)$ принадлежит первому члену правой части уравнения (1), пропорциональному y^3 .

Зависимость между Z и числом атомных электронов, заполняющих уровни с данными значением $n + l$

Переходя к рассмотрению следствий, вытекающих из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, остановимся прежде всего на характеристике распределения электронов по квантовым уровням, применив к ним группировку по сумме главного и орбитального квантовых чисел. Зависимость между Z и числом электронов, занимающих в нейтральном возбужденном атоме уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, является одной из наиболее простых и легко поддается математическому выражению.

Пусть $l_{\text{макс}}$ — максимальное значение орбитального квантового числа l , возможное при данной сумме $n + l$. Из условия $l \leq n - 1$ и целочисленности l следует, что

$$l_{\text{макс}} = \begin{cases} 0,5(n + l - 1), & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ 0,5(n + l - 2), & \text{если } n + l \text{ четно.} \end{cases} \quad (2)$$

* Действие оператора K можно представить также непрерывной функцией, заменив в формуле (1) член δ следующим выражением (по С. П. Целищеву):

$$\delta = y \left[\frac{1}{2} \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} y \right) - \frac{1}{6} \right].$$

Пользуясь этим выражением для $l_{\text{макс}}$, нетрудно определить число нетождественных квантовых состояний в пределах $(n + l)$ -группы с данным значением $n + l$. А именно, замечая, что $N_{n,l}(\text{макс}) = 2(2l + 1)$ и принимая во внимание уравнение (2), можно написать:

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \sum_{l=0}^{l_{\text{макс}}} 2(2l + 1) =$$

$$= \begin{cases} 0,5(n + l + 1)^2, & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ 0,5(n + l)^2, & \text{если } n + l \text{ четно.} \end{cases} \quad (3)$$

Из (3) следует, что для двух смежных $(n + l)$ -групп, одна из которых имеет четное значение $n + l = 2q$, а вторая — на единицу меньшее нечетное значение $n + l = 2q - 1$, должно соблюдаться равенство значений $N_{n+l}(\text{макс}) = 0,5(2q)^2$. Учитывая это обстоятельство, суммарное число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими некоторого нечетного числа $y = 2q + 1$ ($q = 0, 1, 2, 3$ и т. д.), можем выразить так:

$$\sum_{q=0}^{0,5(y-1)} (2q)^2 = \frac{1}{6} y^3 - \frac{1}{6} y. \quad (4)$$

Для совокупности же, включающей все $(n + l)$ -группы со значениями $n + l$, меньшими некоторого четного числа $y = 2q + 2$, имеем соответственно:

$$\sum_{q=0}^{0,5(y-2)} (2q)^2 + 0,5y^2 = \frac{1}{6} y^3 + \frac{1}{3} y. \quad (5)$$

Сопоставляя теперь уравнения (4) и (5), констатируем, что суммарное число нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности, включающей $(n + l)$ -группы со всеми значениями $n + l$, меньшими некоторого целого числа y , равно $\frac{1}{6}y^3 - \frac{1}{6}y$, если y нечетно, и равно $\frac{1}{6}y^3 + \frac{1}{3}y$, если y четно. Поэтому мы можем воспользоваться введенным выше обозначением $K(y)$ по формуле (1) и сказать, что максимальное число атомных электронов, могущих занять

без нарушения запрета Паули уровни со всеми значениями суммы главного и орбитального квантовых чисел, меньшими, чем y , равно $K(y)$.

Соответственно максимальное число атомных электронов, заполняющих уровни со всеми значениями $n + l$ от $n + l = 1$ до $n + l = u$ включительно, должно быть равно

$$\sum_{n+l=1}^u N_{n+l}(\text{макс}) = K(u + 1). \quad (6)$$

Отсюда можно заключить, что при последовательном в соответствии с приведенным выше правилом заполнении $(n + l)$ -групп — от меньшего значения $n + l$ к большему — должны иметь место следующие соотношения, определяющие зависимость между Z и числом N_{n+l} атомных электронов, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

В промежутке от $Z = 1$ до $Z = K(y)$ должны заполняться уровни со значениями $n + l < y$. Поэтому величина N_{n+l} для $n + l < y$ в этой области значений Z должна быть равна нулю. При $Z = K(y)$ общее число электронов в нейтральном атоме равно числу нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими, чем y , и в основном состоянии такого атома все уровни с $n + l < y$ должны быть заполнены. С дальнейшим увеличением Z , согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, начинается заполнение уровней со значением $n + l = y$, которое происходит до тех пор, пока все уровни данной $(n + l)$ -группы не будут заполнены и число N_{n+l} электронов, заполняющих уровни с данным значением $n + l$, не достигнет максимальной величины, равной $N_{n+l}(\text{макс})$.

Математически это можно выразить так:

$$N_{n+l} = 0, \text{ если } Z \leq K(n + l); \quad (7)$$

$$N_{n+l} = Z - K(n + l), \text{ если } K(n + l) < Z \leq K(n + l + 1); \quad (7a)$$

$$N_{n+l} = N_{n+l}(\text{макс}), \text{ если } Z \geq K(n + l + 1). \quad (7б)$$

Значения $K(n + l)$ и $K(n + l + 1)$, рассчитанные по формуле (1), приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения $K(n+l)$ и $K(n+l+1)$

$n+l$	$\frac{1}{6}(n+l)^3$	δ		$K(n+l)$	$K(n+l+1)$
		$-\frac{1}{6}(n+l)$	$+\frac{1}{3}(n+l)$		
1	0,166...	-0,166...	—	0	2
2	1,333...	—	+0,666...	2	4
3	4,5	-0,5	—	4	12
4	10,666...	—	+1,333...	12	20
5	20,833...	-0,833	—	20	38
6	36,0	—	+2,0	38	56
7	57,166...	-1,166...	—	56	88
8	85,333...	—	+2,666...	88	120
9	121,5	-1,5	—	120	170

Если $n+l=1$, то $K(n+l)=0$ и область $N_{n+l}=0$ исчезает, ибо нет реальных значений Z , удовлетворяющих условию $Z < 0^*$. Для всех же других величин $n+l$ (т. е. при $n+l > 1$) есть определенный интервал таких значений Z , при которых электроны с данной суммой $n+l$ в электронной оболочке невозбужденных атомов отсутствуют. В интервале от $Z = K(n+l)$ до $Z = K(n+l+1)$ в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n+l)$ -групп должны заполняться уровни с данным значением $n+l$; на этих участках периодической системы N_{n+l} возрастает пропорционально увеличению Z , так как до окончания заполнения всех уровней с данным $n+l$ не должно начинаться заполнение уровней с большим значением этой суммы, а все уровни с меньшими значениями $n+l$ заполнены.

Все же уровни с данным $n+l$ будут заполнены, когда число N_{n+l} достигнет своего максимального значения N_{n+l} (макс) и суммарное число электронов в атоме станет равным $K(n+l+1)$, т. е. равным числу нетождественных квантовых состояний со всеми значениями суммы главного и орбитального квантовых чисел, не превышающими данного [входящего в выражение $K(n+l+1)$] значения $n+l$. После этого при дальнейшем увеличении Z число электронов,

* Если включать в систему элементов нейтрон, как «элемент», имеющий $Z=0$, то это единственное значение Z будет отвечать условию $N_{n+l}=0$ для любой величины $n+l$, включая и $n+l=1$.

заполняющих уровни с данным значением $n + l$, должно оставаться постоянным, равным N_{n+l} (макс).

На рис. 1 показаны все известные случаи отклонения эмпирических значений N_{n+l} от вычисленных по уравнениям (7), (7а) и (7б). Эти отклонения невелики по размерам и немногочисленны. Наибольшее расхождение встречается у палладия ($Z = 46$), когда эмпирическое значение N_{n+l} для $n + l = 5$ на две единицы меньше, а для $n + l = 6$ соответственно на две единицы больше вычисленных. Другие, менее значительные расхождения (на один электрон) встречаются у Cr, Cu ($n + l = 4$ и $n + l = 5$), Nb, Mo, Ru, Rh, Ag ($n + l = 5$ и $n + l = 6$), Pt и Au ($n + l = 6$ и $n + l = 7$).

Если оставить в стороне область $Z \leq K(n + l)$, в пределах которой в полном соответствии с уравнением (7) все эмпирические значения N_{n+l} равны нулю, и дать суммарную оценку степени приближения вычисленных и эмпирических значений N_{n+l} , то величина среднего отклонения * равна $\pm 0,2$, т. е. одной пятой электрона; это составляет менее 3% среднего значения N_{n+l} для всех случаев сопоставления вычисленных по уравнениям (7а) и (7б) значений N_{n+l} с эмпирическими.

От общей зависимости между Z и N_{n+l} , описываемой уравнениями (7), (7а) и (7б), легко перейти к нахождению простых, вытекающих из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп аналитических выражений для ${}^0Z_{n+l}$, Z_{n+l} , ${}^2Z_{n+l}$ и $n+lZ$ в виде функций от величины $n + l$. Для сокращенного написания этих выражений мы воспользуемся оператором K по формуле (1).

1. Наибольшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов нет электронов, занимающих уровни с данным значением $n + l$

$${}^0Z_{n+l} = K(n + l). \quad (8)$$

2. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется

* Рассчитанного по формуле $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum v^2}{n-1}}$, где $\sum v^2$ — сумма квадратов отклонений между вычисленными и эмпирическими значениями N_{n+l} .

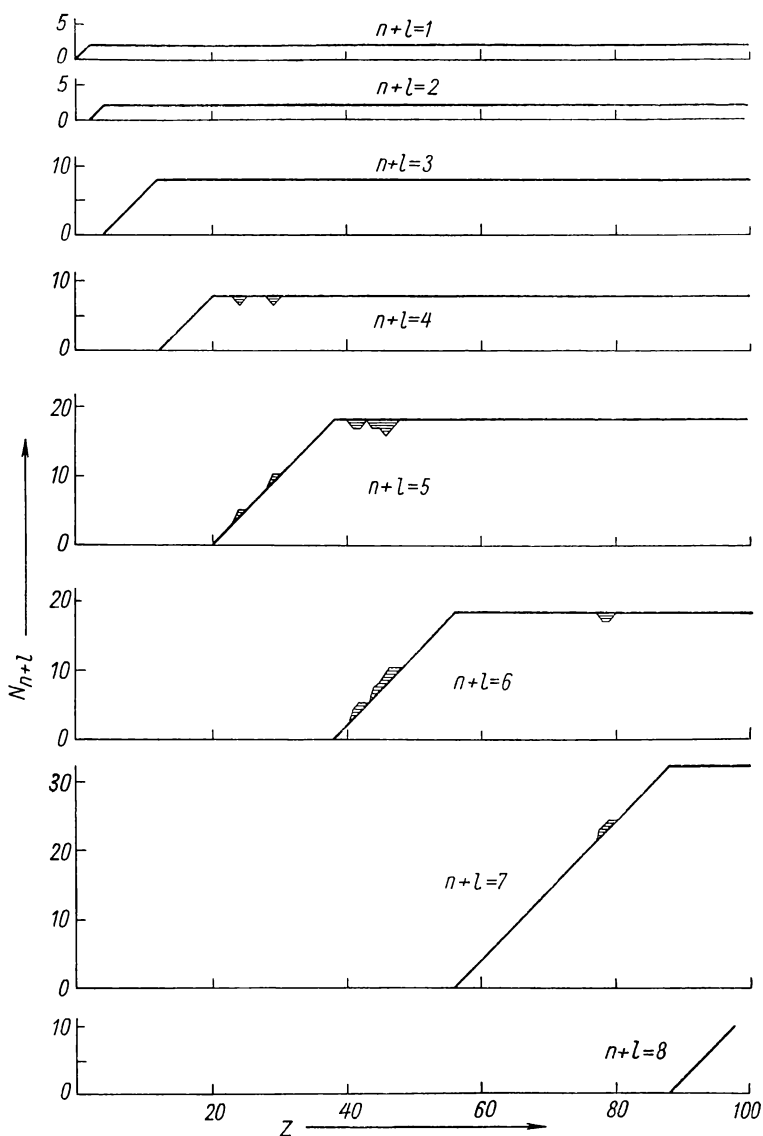


Рис. 1. Зависимость между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. Штриховкой показаны случаи отклонения между вычисленными по формулам (7), (7а) и (7б) и эмпирическими значениями N_{n+l} .

первый электрон с данным значением $n + l$, выражается как

$$Z_{n+l} = K(n + l) + 1. \quad (9)$$

3. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются первые два электрона с данным значением $n + l$,

$${}^2Z_{n+l} = K(n + l) + 2. \quad (10)$$

4. Наименьшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов заполнены все уровни с данным значением $n + l$, будет

$${}_{n+l}Z = K(n + l + 1). \quad (11)$$

Следует подчеркнуть то обстоятельство, что рассчитанные по уравнениям (8)—(11) значения Z в пределах, не превышающих реальных величин атомного номера, все без исключения полностью совпадают с эмпирическими. Эти значения приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Значения Z , вычисленные по формулам (8) — (11)

$n + l$	${}^0Z_{n+l}$ по уравнению (8)	Элемент	Z_{n+l} по формуле (9)	Элемент	${}^2Z_{n+l}$ по формуле (10)	Элемент	${}_{n+l}Z$ по формуле (11)	Элемент
1	0	—	1	H	2	He	2	He
2	2	He	3	Li	4	Be	4	Be
3	4	Be	5	B	6	C	12	Mg
4	12	Mg	13	Al	14	Si	20	Ca
5	20	Ca	21	Sc	22	Ti	38	Sr
6	38	Sr	39	Y	40	Zr	56	Ba
7	56	Ba	57	La	58	Ce	88	Ra
8	88	Ra	89	Ac	90	Th	120	—

Взаимоотношение между зависимостью N_{n+l} от Z , которая описывается уравнениями (7), (7а) и (7б), с одной стороны, и выражениями (8) и (11) для ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$, с другой, показано на рис. 2. Так как ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$ совпадают с границами области значений Z , в пределах которых заполняются уровни данной $(n + l)$ -группы, то, возвращаясь к общему

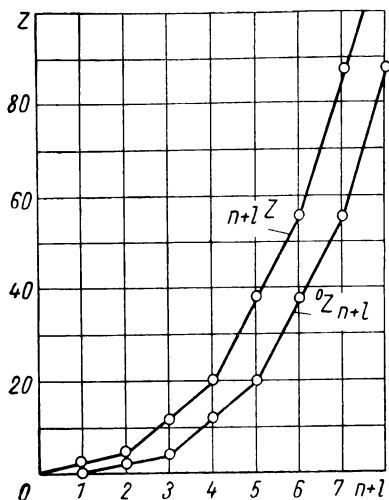


Рис. 2. Зависимость между $n+l$ и величинами ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$, рассчитанная по формулам (8) и (11).

являются функциями суммы $n+l$. В соответствии с уравнениями (8), (11) и (1) выражения для ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$, написанные в развернутой форме, имеют вид

$${}^0Z_{n+l} = \frac{1}{6} (n+l)^3 + \delta; \quad (13)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} (n+l), & \text{если } n+l \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3} (n+l), & \text{если } n+l \text{ четно;} \end{cases}$$

$${}_{n+l}Z = \frac{1}{6} (n+l+1)^3 + \delta; \quad (14)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3} (n+l+1), & \text{если } n+l \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6} (n+l+1), & \text{если } n+l \text{ четно.} \end{cases}$$

Что касается величин ${}^2Z_{n+l}$ и ${}^3Z_{n+l}$, то они выражаются через ${}^0Z_{n+l}$ так:

$${}^2Z_{n+l} = {}^0Z_{n+l} + 1 \text{ и } {}^3Z_{n+l} = {}^0Z_{n+l} + 2. \quad (15)$$

описанию зависимости между Z и N_{n+l} , ее можно представить так:

$$N_{n+l} = 0, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_{n+l}; \quad (12)$$

$$N_{n+l} = Z - {}^0Z_{n+l}, \text{ если } {}^0Z_{n+l} \leqslant Z \leqslant {}_{n+l}Z; \quad (12a)$$

$$N_{n+l} = N_{n+l}(\text{макс}) = {}_{n+l}Z - {}^0Z_{n+l}, \text{ если } Z \geqslant {}_{n+l}Z. \quad (12b)$$

Таким образом, для полного описания зависимости N_{n+l} от Z надо знать две величины ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$, которые яв-

Все приведенные здесь выражения (7)—(15), описывающие зависимость между Z и числом атомных электронов, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, являются непосредственным следствием правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Ни в одном из этих выражений нет ни одного произвольно выбранного коэффициента.

**Зависимость между Z и числом атомных электронов,
заполняющих уровни с заданным
сочетанием значений n и l**

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп состоит из двух частей. Первая из них устанавливает очередность заполнения собственно $(n + l)$ -групп — от меньшего значения $n + l$ к большему. Вторая часть этого правила относится к порядку заполнения n , l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы — от большего значения l к меньшему.

Приведенные в предыдущем разделе выражения, описывающие зависимость между Z и N_{n+l} , являются следствием первой части правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Принимая во внимание и вторую его часть, можно найти формулировку зависимости между Z и числом $N_{n, l}$ электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни каждой отдельной n , l -подгруппы.

Для решения этой задачи будем исходить из того, что выражение $K(u + 1)$ отвечает числу нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности, включающей $(n + l)$ -группы со всеми значениями $n + l$ от $n + l = 1$ до некоторого максимального значения $n + l = u$. Последними в данной совокупности заполняются уровни $(n + l)$ -группы с максимальным значением $n + l = u$, а в пределах этой $(n + l)$ -группы сначала заполняются n , l -подгруппы с большим l , а затем с меньшим l . Поэтому заполнение подгруппы уровней с данным $l = l_x$ и $n + l = u$ должно начинаться после того, как из общего числа нетождественных квантовых состояний с $n + l = u$ останутся незаполненными n , l -подгруппы со значениями $l \leq l_x$ и $n + l = u$. Число нетождественных квантовых состояний в пределах этой совокупности n , l -подгрупп равно

$$\sum_{l=0}^{l_x} 2(2l + 1) = 2(l_x + 1)^2. \quad (16)$$

Отсюда можно заключить, что число нетождественных квантовых состояний, принадлежащих к n, l -подгруппам, заполнение которых должно предшествовать началу заполнения n, l -подгруппы с данным $l = l_x$ и данным значением $n + l = u$, равно

$$\sum_{n+l=1}^u N_{n+l}(\text{макс}) - \sum_{l=0}^{l_x} 2(2l+1) = K(u+1) - 2(l_x+1)^2. \quad (17)$$

Заменяя теперь в правой части уравнения (17) l_x на l и величину u на $n + l$, получим выражения* для общего числа нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности из тех n, l -подгрупп, заполнение которых должно предшествовать началу заполнения уровней с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l . Пользуясь этим выражением и рассуждая аналогично тому, как это было сделано при выводе соотношений (7), (7а) и (7б), зависимость между Z и $N_{n,l}$, вытекающую из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, можем описать так:

$$N_{n,l} = 0, \text{ если } Z \leq K(n + l + 1) - 2(l + 1)^2; \quad (18)$$

$$N_{n,l} = Z + 2(l + 1)^2 - K(n + l + 1), \text{ если}$$

$$K(n + l + 1) - 2(l + 1)^2 \leq Z \leq K(n + l + 1) - 2l^2, \quad (18a)$$

$$N_{n,l} = 2(2l + 1), \text{ если } Z \geq K(n + l + 1) - 2l^2. \quad (18б)$$

Зависимость между Z и $N_{n,l}$, отвечающая этому описанию, изображена графически на рис. 3. Как видно из рисунка, эмпирические значения $N_{n,l}$ в подавляющем большинстве случаев точно совпадают с вычисленными. Можно заметить, что, кроме повторения при тех же значениях Z расхождений, что и при сопоставлении вычисленных по формулам (7), (7а) и (7б) и эмпирических значений N_{n+l} , здесь возникают дополнительные случаи несовпадения. Так, преждевременное, с точки зрения общего правила, появление $5d$ -электрона (вместо $4f$) у лантана и гадолиния и аналогичное же появле-

* При такой подстановке правая часть уравнения (17) становится равной следующему, входящему в формулу Хакала [47] трехчлену:

$$\frac{1}{6}(n + l)(n + l + 1)(n + l + 2) + \frac{1}{4}(n + l + 1)[1 - (-1)^{n+l}] - 2(l + 1)^2.$$

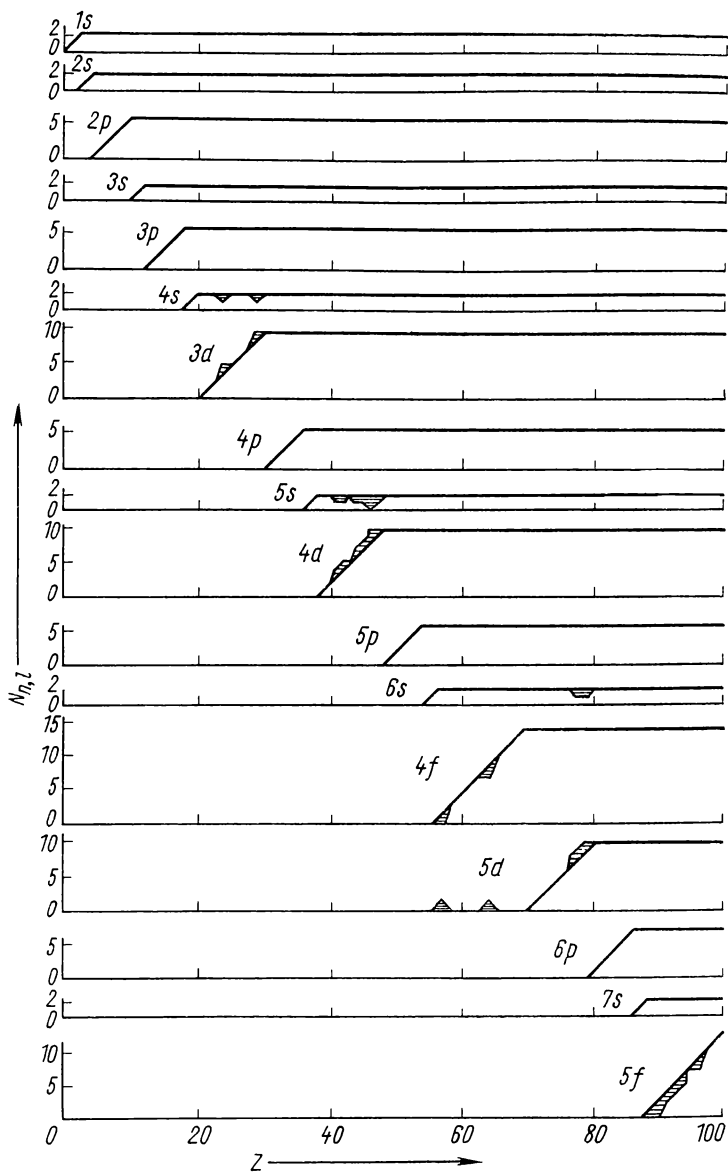


Рис. 3 Распределение атомных электронов по n, l -подгруппам квантовых уровней.

Штриховкой показаны отклонения между вычисленными по формулам (18) — (18б) и эмпирическими значениями $N_{n, l}$.

ние $6d$ -электрона вместо $5f$ в электронной оболочке актинидов вызывает небольшое расхождение между эмпирическими и вычисленными по формулам (18) и (18а) значениями $N_{n,l}$ у этих элементов (для соответствующих сочетаний n и l). На величину же N_{n+l} указанные обстоятельства не влияют, так как подгруппы $4f$ и $5d$ принадлежат к одной и той же $(n+l)$ -группе ($n+l=7$), так же как и подгруппы $5f$ и $6d$ ($n+l=8$).

Однако на оценке средней степени приближения вычисленных и эмпирических значений $N_{n,l}$ сказывается не только абсолютное число случаев расхождений, но и общее число сопоставлений, вычисленных и эмпирических значений, которое здесь также больше, чем при сопоставлении вычисленных и эмпирических значений N_{n+l} . В связи с этим среднее отклонение σ , характеризующее степень приближения эмпирических и вычисленных по формулам (18) — (18б) значений $N_{n,l}$, оказывается здесь почти тем же самым ($\sigma = \pm 0,23$), что и при оценке средней степени приближения эмпирических и вычисленных по формулам (7а) и (7б) значений N_{n+l} .

Пользуясь соотношениями (18), (18а) и (18б), можно следующим образом определить зависимость между n , l и величинами ${}^0Z_{n,l}$, $Z_{n,l}$, ${}^2Z_{n,l}$ и n,lZ .

1. Максимальное значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов нет электронов, занимающих уровни с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l :

$${}^0Z_{n,l} = K(n+l+1) - 2(l+1)^2. \quad (19)$$

2. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появиться в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n+l)$ -групп первый электрон с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l , будет

$$Z_{n,l} = K(n+l+1) - 2(l+1)^2 + 1. \quad (20)$$

3. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются первые два электрона с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l :

$${}^2Z_{n,l} = K(n+l+1) - 2(l+1)^2 + 2. \quad (21)$$

4. Минимальное значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов заполнены все уровни с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l :

$$n, l Z = K (n + l + 1) - 2l^2. \quad (22)$$

Значения Z , вычисленные в соответствии с описанием (19)—(22), приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Значения Z , вычисленные по формулам (19) — (22)

n	l	$^0Z_{n,l}$ по формуле (19)	Элемент	$Z_{n,l}$ по формуле (20)	Элемент	$^2Z_{n,l}$ по формуле (21)	Элемент	$n, l Z$ по формуле (22)	Элемент
1	0	0	—	1	H	2	He	2	He
2	0	2	He	3	Li	4	Be	4	Be
2	1	4	Be	5	B	6	C	10	Ne
3	0	10	Ne	11	Na	12	Mg	12	Mg
3	1	12	Mg	13	Al	14	Si	18	Ar
3	2	20	Ca	21	Sc	22	Ti	30	Zn
4	0	18	Ar	19	K	20	Ca	20	Ca
4	1	30	Zn	31	Ga	32	Ge	36	Kr
4	2	38	Sr	39	Y	40	Zr	48	Cd
4	3	56	Ba	57	La	58	Ce	70	Yb
5	0	36	Kr	37	Rb	38	Sr	38	Sr
5	1	48	Cd	49	In	50	Sn	54	Xe
5	2	70	Yb	71	Lu	72	Hf	80	Hg
5	3	88	Ra	89	Ac	90	Th	102	—
6	0	54	Xe	55	Cs	56	Ba	56	Ba
6	1	80	Hg	81	Tl	82	Pb	86	Rn
6	2	102	—	103	—	104	—	112	—
7	0	86	Rn	87	Fr	88	Ra	88	Ra

В 56 из 66 приведенных в табл. 3 случаев сопоставления вычисленных и эмпирических значений Z (когда вычисленные значения Z оказываются в пределах $0 < Z < 102$) эти значения полностью совпадают. Курсивом в этой таблице показаны символы элементов для тех единичных случаев, когда вычисленное значение не совпадает со всей строгостью с эмпирическим. Эти расхождения в большинстве своем весьма невелики. Они обусловлены наличием тех небольших отступлений фактического распределения атомных электронов у некоторых элементов от предсказываемого прави-

лом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которые отмечены штриховкой на рис. 3.

Наилучшее совпадение с эмпирическими значениями Z дает вычисление величины ${}^2Z_{n,l}$ по формуле (21). Здесь только в одном случае (из 17) может возникнуть сомнение в равенстве вычисленного и фактического значений ${}^2Z_{n,l}$ (этот случай относится к торию, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого, по-видимому, еще нет двух $5f$ -электронов). Во всех остальных 16 случаях вычисленные по уравнению (21) и приведенные в табл. 3 значения ${}^2Z_{n,l}$ совпадают с эмпирическими.

Три случая расхождения между эмпирическими и вычисленными значениями ${}_{n,l}Z$ связаны с тем, что заполнение $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -подгрупп заканчивается фактически у меди, палладия и золота ($Z = 29, 46$ и 79), тогда как вычисление по уравнению (22) дает значения ${}_{n,l}Z$, равные соответственно 30, 48 и 80. Эти расхождения нельзя признать значительными.

Аналогичны также несколько случаев несовпадения между эмпирическими и вычисленными по уравнениям (19) и (20) значениями ${}^0Z_{n,l}$ и $Z_{n,l}$. Формально здесь есть, казалось бы, и более существенные расхождения. Так, например, вычисленное по уравнению (19) значение ${}^0Z_{n,l}$ для $n = 5$, $l = 0$ равно 36. Эта величина соответствует максимальному значению Z , при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов нет электронов с данным сочетанием n и l в том смысле, что уже у элементов с $Z = 37$ и $Z = 38$ происходит заполнение $5s$ -подгруппы ($n = 5$ и $l = 0$). Но среди элементов с более высоким значением Z все же находится один элемент, а именно палладий ($Z = 46$), в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого снова наблюдается отсутствие $5s$ -электронов. Поэтому максимальному Z , при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов отсутствуют электроны с $n = 5$ и $l = 0$, отвечает эмпирическое значение $Z = 46$. Таким образом, формально расхождение между вычисленным ($Z = 36$) и эмпирическим ($Z = 46$) значениями ${}^0Z_{n,l}$ здесь весьма велико. Однако на самом деле это расхождение с большим основанием можно отнести не к неправильности выражения (19), а к несколько неполному определению величины ${}^0Z_{n,l}$ (как наибольшего Z , при котором в нейтральном невозбужденном атоме отсутствуют электроны, заполняющие уровни с данным сочетанием зна-

чений n и l). Если дополнить это определение словами: «при условии, что ${}^0Z_{n,l}$ не превышает атомного номера любого из элементов, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого заполнены все уровни данной n, l -подгруппы», то за эмпирическое значение ${}^0Z_{n,l}$ для $n = 5, l = 0$ надо было бы принять $Z = 36$, т. е. совпадающее с вычисленным по формуле (19). Мы не ввели этого дополнительного условия в общее определение величины ${}^0Z_{n,l}$ по той причине, что случай с криптоном и палладием представляет единственное исключение, когда это дополнение сказывается на том, какой из двух элементов надо признать отвечающим эмпирическому значению ${}^0Z_{n,l}$.

Нечто подобное имеет место также при сопоставлении вычисленных и эмпирических значений ${}^0Z_{n,l}$ для $n = 5$ и $l = 2$, т. е. первого появления $5d$ -электрона. Фактически, как известно, $5d$ -электрон появляется впервые у лантана ($Z = 57$), вычисление же по формуле (20) для $n = 5$ и $l = 2$ дает $Z = 71$. Однако и в этом случае можно говорить не столько о неудовлетворительности выражения (20) для $Z_{n,l}$ (дающего в 14 случаях из 17 полное совпадение вычисленных и эмпирических значений Z), сколько о недостаточности определения понятия о величине $Z_{n,l}$. Вывод уравнения (20) относится по существу к установлению начала того интервала значений Z , на протяжении которого происходит заполнение уровней данной n, l -подгруппы. Поэтому более точно величину $Z_{n,l}$ надо было бы определить как атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется один электрон с данным сочетанием значений n и l при дополнительном условии, что у элементов, непосредственно следующих в периодической системе за данным элементом, продолжается дальнейшее заполнение подгруппы уровней с этим сочетанием значений n и l . Мы опять-таки не ввели этого дополнения в общее определение величины $Z_{n,l}$, потому что случай с «преждевременным» появлением $5d$ -электрона представляет редкое исключение*.

* Второе аналогичное исключение связано с появлением $6d$ -электронов у актинидов. Однако, как уже отмечалось ранее [83], вопрос об электронных конфигурациях актинидов нельзя еще считать окончательно решенным [98, 99]. Дополнительные доводы [115] в пользу представления о преимущественном заполнении в ряду актинидов уровней $5f$ находятся в согласии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которому соответствует значение $Z_{n,l}$, вычисленное по формуле (20).

Несмотря на отмеченные здесь единичные расхождения, надо признать, что уравнения (19)—(22) дают весьма удовлетворительное выражение фактической зависимости, определяющей как начало, так и окончание заполнения электронами каждой отдельной n, l -подгруппы.

Как и в предыдущем разделе, при выводе выражений, характеризующих зависимость между Z и распределением атомных электронов, мы пользовались здесь в качестве одной общей основы правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и не вводили ни в одно из этих выражений каких-либо произвольно выбранных, эмпирически подобранных коэффициентов.

Применяя обозначения ${}^0Z_{n,l}$ и ${}_{n,l}Z$, отвечающие выражениям (19) и (22), зависимость между Z и $N_{n,l}$, изображенную на рис. 3, можно описать следующими формулами:

$$N_{n,l} = 0, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_{n,l}; \quad (23)$$

$$N_{n,l} = Z - {}^0Z_{n,l}, \text{ если } {}^0Z_{n,l} \leqslant Z \leqslant {}_{n,l}Z; \quad (23a)$$

$$N_{n,l} = 2(2l + 1), \text{ если } Z \geqslant {}_{n,l}Z. \quad (23b)$$

В соответствии с формулой (23a), а также с уравнениями (20) и (21) имеем

$$Z_{n,l} = {}^0Z_{n,l} + 1 \text{ и } {}^2Z_{n,l} = {}^0Z_{n,l} + 2. \quad (24)$$

Выражения для ${}^0Z_{n,l}$ и ${}_{n,l}Z$ в развернутой форме имеют вид

$${}^0Z_{n,l} = \frac{1}{6}(n + l + 1)^3 - 2(l + 1)^2 + \delta; \quad (25)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n + l + 1), & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n + l + 1), & \text{если } n + l \text{ четно} \end{cases}$$

$${}_{n,l}Z = \frac{1}{6}(n + l + 1)^3 - 2l^2 + \delta; \quad (26)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n + l + 1), & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n + l + 1), & \text{если } n + l \text{ четно.} \end{cases}$$

Хорошее совпадение вычисленных и фактических значений $N_{n,l}$ на рис. 3 говорит о том, что правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, на основе которого получены соотношения (25), (26) и (23), (23а) и (23б), выражающие в математической форме зависимость $N_{n,l}$ от Z , отражает действительную, глубоко присущую периодической системе на всем ее протяжении закономерную связь между порядковым номером элемента и распределением атомных электронов.

Зависимость между Z и числом атомных электронов, заполняющих уровни с данным значением главного квантового числа

Описанные выше зависимости, относящиеся к изменению с увеличением Z числа N_{n+l} электронов, заполняющих уровни с данным значением суммы $n + l$ и к изменению числа $N_{n,l}$ электронов, заполняющих уровни данной n, l -подгруппы, отличаются тем, что в том и другом случаях каждая отдельная рассматриваемая совокупность уровней — $(n + l)$ -группа или n, l -подгруппа — заполняется в пределах одного определенного промежутка значений Z . Например, каждая $(n + l)$ -группа уровней заполняется, согласно выражению (7а), в промежутке от $Z = K(n + l)$ до $Z = K(n + l + 1)$, а каждая отдельная n, l -подгруппа, соответственно формуле (18а), — в промежутке от $Z = K(n + l + 1) - 2(l + 1)^2$ до $Z = K(n + l + 1) - 2l^2$. Поэтому для каждой $(n + l)$ -группы существует три области значений Z , в одной из которых N_{n+l} равно нулю, в другой изменяется пропорционально увеличению Z и в третьей сохраняет постоянное (максимальное для данной $(n + l)$ -группы) значение N_{n+l} (макс). Аналогичные же три области значений Z существуют для каждой n, l -подгруппы. Поэтому зависимость $N_{n,l}$ от Z , как и N_{n+l} от Z , является *одноступенчатой* соответственно последовательному заполнению $(n + l)$ -групп и составляющих эти группы n, l -подгрупп.

Иначе обстоит дело с заполнением некоторых других совокупностей электронных уровней, таких, например, как совокупность уровней с данным значением главного квантового числа n . В том случае, если подобного рода совокупность состоит более чем из двух n, l -подгрупп, зависимость между Z и числом электронов, заполняющих уровни этой совокупности n, l -подгрупп, имеет *многоступенчатый* характер.

Математическое описание такой многоступенчатой зависимости несколько сложнее описания зависимости одноступенчатой. В общем виде эта задача решается определением граничных значений Z , в промежутках между которыми число электронов, заполняющих уровни данной совокупности n , l -подгрупп, остается постоянным или изменяется пропорционально увеличению Z , и определением соответствующих этим граничным значениям Z величин N .

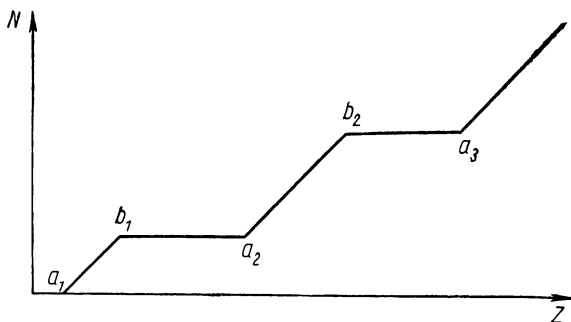


Рис. 4. Схематическое изображение многоступенчатой зависимости между Z и числом атомных электронов, занимающих в атоме уровни, принадлежащие к некоторой совокупности n , l -подгрупп.

На графике (рис. 4) в системе координат, по одной из осей которой отложены значения Z , а по другой N , многоступенчатая зависимость этого типа имеет вид ломаной линии. Условимся обозначать на таком графике через $a_1, a_2, a_3 \dots$ и т. д. точки, в которых с увеличением Z происходит переход к заполнению уровней n , l -подгруппы, принадлежащей к рассматриваемой совокупности, а через $b_1, b_2, b_3 \dots$ и т. д. — точки, в которых заканчивается заполнение каждой такой n , l -подгруппы. Координаты этих точек будем записывать как $Z(a_1), Z(a_2), \dots Z(b_1), Z(b_2) \dots$ и т. д., и соответственно как $N(a_1), N(a_2) \dots N(b_1), N(b_2) \dots$ и т. д.* или в общем

* Мы воспользуемся здесь обозначениями типа $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$ или (ниже) $Z_n(a_x)$, $Z_n(b_x)$ и т. д. для величин Z , отвечающих началу и окончанию заполнения соответствующих подгрупп уровней, аналогично тому, как это было сделано ранее при описании зависимости между Z и N_l [25]. В другой работе [107] мы перешли к более общему способу обозначения (${}^0Z_{nx_n}$ вместо $Z_n(a_x)$ и ${}_{nx_n}Z$ вместо $Z_n(b_x)$ и т. д.). Существо дела, однако, от выбора этих обозначений не изменяется.

виде как $Z(a_x)$, $Z(b_x)$, $N(a_x)$, $N(b_x)$. Здесь $N(a_x)$ и $N(b_x)$ — число электронов, заполняющих уровни рассматриваемой совокупности n , l -подгрупп, соответствующие точкам a_x и b_x , где x — порядковый номер n , l -подгруппы в данной совокупности, отвечающий очередности ее заполнения с увеличением Z . Если рассматривается зависимость между Z и числом электронов, заполняющих уровни данной n -группы, то это число электронов обозначается N_n , и значения N_n , отвечающие точкам a_x и b_x , будем записывать в этом случае как $N_n(a_x)$ и $N_n(b_x)$, а координаты $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$ как $Z_n(a_x)$ и $Z_n(b_x)$.

Нетрудно видеть, что очередность заполнения n , l -подгрупп в пределах данной n -группы, вытекающая из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, отвечает расположению n , l -подгрупп в порядке возрастающих значений l . Поэтому, если $n > 1$ и n -группа состоит из двух или более n , l -подгрупп, то первой среди них заполняется s -подгруппа ($l = 0$), второй p -подгруппа ($l = 1$) и т. д. Отсюда следует, что в том случае, если рассматривается зависимость между Z и N_n , то индекс x (в обозначениях a_x и b_x) численно равен $l + 1$. Это обстоятельство позволяет легко получить [на основе уравнений (19) и (22)] выражения для $Z_n(a_x)$ и $Z_n(b_x)$ в виде функций от n и x и выражения для $N_n(a_x)$ и $N_n(b_x)$ в виде функций от x . Если рассматривается подобного рода зависимость, в которой индекс x фигурирует в качестве аргумента, то мы будем записывать его как x_n

$$Z_n(a_x) = K(n + x_n) - 2x_n^2; \quad (27)$$

$$Z_n(b_x) = K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2, \quad (28)$$

где n — главное квантовое число и x_n — порядковый номер n , l -подгруппы, соответствующий очередности заполнения подгрупп в пределах одной (данной) n -группы. Так как $x_n = l + 1$, то уравнения (27) и (28) действительны при условии

$$0 < x_n \leq n.$$

Максимальное число электронов, заполняющих без нарушения запрета Паули совокупность n , l -подгрупп с последовательными различающимися на единицу и не повторяющимися в разных подгруппах значениями l

от $l = 0$ до некоторого максимального значения $l = x_n - 1$ равно, как известно,

$$\sum_{l=0}^{x_n-1} 2(2l+1) = 2x_n^2. \quad (29)$$

Отсюда вытекает, что

$$N_n(a_x) = 2(x_n - 1)^2 \text{ и } N_n(b_x) = 2x_n^2. \quad (30)$$

Пользуясь выражениями (30), (27) и (28), можно перейти к следующему описанию многоступенчатой зависимости N_n от Z :

$$N_n = 0, \text{ если } Z \leq K(n+1) - 2; \quad (31)$$

$$N_n = 2x_n^2 + 2(x_n - 1)^2 + Z - K(n + x_n) \text{ при } 0 < x_n \leq n$$

и если

$$K(n + x_n) - 2x_n^2 \leq Z \leq K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2; \quad (31a)$$

$$N_n = 2x_n^2 \text{ при } 0 < x_n < n \text{ и если}$$

$$K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2 \leq Z \leq K(n + x_n + 1) - 2(x_n + 1)^2; \quad (31b)$$

$$N_n = 2n^2, \text{ если } Z \geq K(2n) - 2(n - 1)^2. \quad (31в)$$

В табл. 4 показаны границы тех областей значений Z , которые отвечают соответствующим участкам многоступенчатой зависимости N_n от Z по формулам (31) и (31a—в).

Графическое изображение зависимости между Z и N_n дано на рис. 5 (стр. 210). Степень приближения эмпирических и вычисленных в соответствии с описанием (31), (31a)—(31в) значений N_n должна быть признана весьма удовлетворительной.

В табл. 5 приведены величины 0Z_n , Z_n , 2Z_n и ${}_nZ$, вычисленные по следующим формулам, вытекающим из описания (31), (31a)—(31в) и являющимся, таким образом, следствием правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

1. Наибольшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома отсутствуют электроны с данным значением главного квантового числа

$${}^0Z_n = K(n + 1) - 2. \quad (32)$$

Т а б л и ц а 4

Зависимость между Z и числом электронов, заполняющих уровни с данным значением главного квантового числа, отвечающая описанию (31) — (31 в)

n	x_n	Области значений Z			
		$N_n = 0$	$N_n = 2x_n^2 + 2(x_n - 1)^2 + Z - K(n + x_n)$	$N_n = 2x_n^2$	$N_n = 2n^2$
1	1	$(Z = 0)$	$0 < Z \leq 2$	—	$Z \geq 2$
2	1	$\{ Z \leq 2 \}$	$2 \leq Z \leq 4$	$Z = 4$	$\{ Z \geq 10 \}$
2	2		$4 \leq Z \leq 10$	—	
3	1	$\{ Z \leq 10 \}$	$10 \leq Z \leq 12$	$Z = 12$	$\{ Z \geq 30 \}$
3	2		$12 \leq Z \leq 18$	$18 \leq Z \leq 20$	
3	3		$20 \leq Z \leq 30$	—	
4	1	$\{ Z \leq 18 \}$	$18 \leq Z \leq 20$	$20 \leq Z \leq 30$	$\{ Z \geq 70 \}$
4	2		$30 \leq Z \leq 36$	$36 \leq Z \leq 38$	
4	3		$38 \leq Z \leq 48$	$48 \leq Z \leq 56$	
4	4		$56 \leq Z \leq 70$	—	
5	1	$\{ Z \leq 36 \}$	$36 \leq Z \leq 38$	$38 \leq Z \leq 48$	$\{ Z \geq 138 \}$
5	2		$48 \leq Z \leq 54$	$54 \leq Z \leq 70$	
5	3		$70 \leq Z \leq 80$	$80 \leq Z \leq 88$	
5	4		$88 \leq Z \leq 102$	$102 \leq Z \leq 120$	
...	...				
6	1	$\{ Z \leq 54 \}$	$54 \leq Z \leq 56$	$56 \leq Z \leq 80$	—
6	2		$80 \leq Z \leq 86$	$86 \leq Z \leq 102$	
...	...				
7	1	$[Z \leq 86]$	$86 \leq Z \leq 88$	$88 \leq Z \leq 112$	—
...	...		—		

2. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон с данным значением главного квантового числа,

$$Z_n = K(n + 1) - 1. \quad (33)$$

3. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются

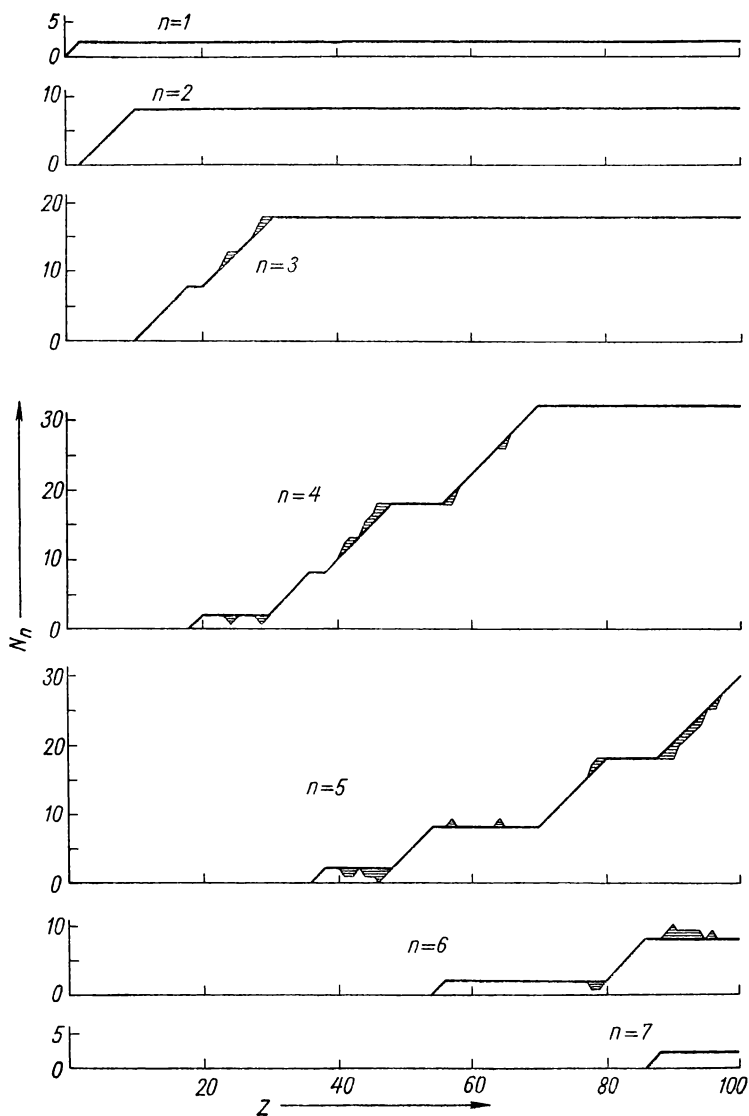


Рис. 5. Распределение атомных электронов по n -группам квантовых уровней.

Ломаные линии отвечают значениям N_n , вычисленным по формулам (31) и (31а-в). Штриховкой показаны отклонения между вычисленными и эмпирическими значениями N_n .

первые два электрона с данным значением главного квантового числа

$${}^2Z_n = K(n + 1). \quad (34)$$

Т а б л и ц а 5

Значения Z , вычисленные по формулам (32) — (35)

n	0Z_n по формуле (32)	Элемент	Z_n по формуле (33)	Элемент	2Z_n по формуле (34)	Элемент	${}_nZ$ по формуле (35)	Элемент
1	0	—	1	H	2	He	2	He
2	2	He	3	Li	4	Be	10	Ne
3	10	Ne	11	Na	12	Mg	30	Zn
4	18	Ar	19	K	20	Ca	70	Yb
5	36	Kr	37	Rb	38	Sr	(138)	—
6	54	Xe	55	Cs	56	Ba	—	—
7	86	Rn	87	Fr	88	Ra	—	—

4. Наименьшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов заполнены все уровни с данным значением главного квантового числа,

$${}_nZ = K(2n) - 2(n - 1)^2. \quad (35)$$

При помощи обозначений 0Z_n и ${}_nZ$ выражения (31) и (31в) могут быть написаны следующим образом:

$$N_n = 0, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_n \quad (36)$$

и

$$N_n = 2n^2, \text{ если } Z \geqslant {}_nZ. \quad (36a)$$

В развернутой форме зависимость между n и величинами 0Z_n и ${}_nZ$ имеет вид

$${}^0Z_n = \frac{1}{6}(n + 1)^3 - 2 + \delta; \quad (37)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(n + 1), & \text{если } n \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(n + 1), & \text{если } n \text{ четно,} \end{cases}$$

$${}_nZ = \frac{1}{6} (2n - 1)^3 + \frac{11}{6} (2n - 1). \quad (38)$$

Величины Z_n и 2Z_n выражаются через 0Z_n так:

$$Z_n = {}^0Z_n + 1 \text{ и } {}^2Z_n = {}^0Z_n + 2. \quad (39)$$

Среди 24 случаев сопоставления вычисленных по формулам (32)—(35) [или соответственно (37)—(39)] и эмпирических значений Z есть лишь два отмеченных в табл. 5 курсивом случая расхождения, относящихся к величине 0Z_n для $n = 5$ и к величине ${}_nZ$ для $n = 3$. Первое из этих расхождений связано с уже отмеченной выше особенностью электронной конфигурации атомов палладия. Вычисление 0Z_n для $n = 5$ дает $Z = 36$. Это соответствует тому, что начиная с $Z = 37$ и выше в электронной оболочке атомов присутствуют электроны с главным квантовым числом 5; единственное исключение в этом отношении представляет палладий ($Z = 46$), у которого электроны с $n = 5$ снова отсутствуют и который в связи с этим формально удовлетворяет определению величины 0Z_n для $n = 5$. Однако, как и в случае ${}^0Z_{n,l}$, это скорее говорит о недостаточности определения величины ${}^0Z_{n,l}$, чем о неправильности выражения (32), которое во всех других случаях, кроме $n = 5$, дает полностью совпадающие с эмпирическими значения 0Z_n .

Второе расхождение обязано тому, что фактически заполнение всех уровней с $n = 3$ заканчивается у меди ($Z = 29$), тогда как вычисление по формуле (35) дает для $n = 3$ значение ${}_nZ$, равное 30. Что касается выражений (39) или (33) и (34) для Z_n и 2Z_n , т. е. для атомного номера, отвечающего первому появлению в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов одного (Z_n) или двух (2Z_n) электронов с данным значением главного квантового числа, то все вычисленные по уравнениям (33) и (34) величины Z полностью совпадают с эмпирическими. Таким образом, в общем надо прийти к заключению, что правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп позволяет получить весьма близкие к действительности выражения, описывающие зависимость между Z и заполнением электронами совокупностей уровней с данным значением главного квантового числа.

Зависимость между Z и числом атомных электронов, заполняющих уровни с данным значением орбитального квантового числа

Эта зависимость, описанная ранее [25], отличается от предыдущих тем, что совокупность уровней с данным значением орбитального квантового числа l , вообще говоря, не является конечной. Поэтому, если, например, для каждой n, l -подгруппы, $(n + l)$ -группы или n -группы как конечной совокупности дискретных квантовых уровней существует некоторое максимальное число атомных электронов, способных без нарушения запрета Паули заполнить такую подгруппу или группу, то для совокупности уровней с данным значением l подобное ограничение отсутствует. Это несколько упрощает описание зависимости между Z и N_l , так как устраняется необходимость введения какого-либо ограничения для возможного числа заполненных n, l -подгрупп в пределах рассматриваемой совокупности уровней с данным l .

Известно, что зависимость между Z и N_l была предметом исследования на основе статистической модели атома [90]. Однако получаемые на этой основе выражения не отражали одной весьма существенной особенности, которой отличается реальная связь между Z и N_l . Рассчитанные по формулам статистической теории значения N_l (в области $N_l > 1$) плавно возрастают с увеличением Z , тогда как на самом деле зависимость между Z и N_l является многоступенчатой: существуют области значений Z , в пределах которых величина N_l остается постоянной, и такие, где N_l возрастает пропорционально увеличению Z .

Для описания такой многоступенчатой зависимости на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп мы воспользуемся аналогично предыдущему обозначениями $Z_l(a_x)$, $Z_l(b_x)$ для величин Z , отвечающих границам, в пределах которых происходит заполнение каждой отдельной n, l -подгруппы с данным l . Соответственно через $N_l(a_x)$ и $N_l(b_x)$ будем обозначать число N_l электронов с данным значением l перед началом заполнения $[N_l(a_x)]$ и в конце заполнения $[N_l(b_x)]$ каждой n, l -подгруппы с данным l . Индекс x в данном случае отвечает порядковому номеру n, l -подгрупп соответственно очередности их заполнения в совокупности подгрупп с данным l . Этот индекс, если он фигури-

рует в том или другом выражении в качестве аргумента, мы будем обозначать как x_l .

Из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп вытекает, что среди совокупности подгрупп с данным l сначала должны заполняться подгруппы с меньшим, а затем с большим значением главного квантового числа. Так как $n \geq l + 1$, то первой среди n, l -подгрупп с данным l должна заполняться подгруппа со значением $n = l + 1$, второй — со значением $n = l + 2$ и т. д. Следовательно, порядковый номер n, l -подгрупп, соответствующий очередности их заполнения (в пределах совокупности уровней с одним значением l), равен в данном случае $n - l$ или, что то же, $n_r + 1$, где n_r — радиальное квантовое число данной n, l -подгруппы.

Таким образом, чтобы получить выражения $Z_l(a_x)$ и $Z_l(b_x)$ в виде функций от l и x_l , где x_l — порядковый номер l -подгруппы, следует подставить в выражения (19) и (22) вместо n величину $l + x_l$. Такая подстановка дает

$$Z_l(a_x) = K(2l + x_l + 1) - 2(l + 1)^2 \quad (40)$$

и

$$Z_l(b_x) = K(2l + x_l + 1) - 2l^2. \quad (41)$$

Так как, далее, $N_{n,l}(\text{макс}) = 2(2l + 1)$, то $N_l(a_x)$ и $N_l(b_x)$ можно выразить следующим образом через l и x_l :

$$N_l(a_x) = 2(2l + 1)(x_l - 1) \text{ и } N_l(b_x) = 2(2l + 1)x_l. \quad (42)$$

Для случая $x_l = 1$ (т. е. для первой l -подгруппы) уравнение (40) принимает вид

$$Z_l(a_1) = K(2l + 2) - 2(l + 1)^2 = K(2l + 1). \quad (43)$$

Пользуясь уравнениями (40)–(43), зависимость между Z и N_l можно описать так:

$$N_l = 0, \text{ если } Z \leq K(2l + 1); \quad (44)$$

$$N_l = 2(2l + 1)x_l + 2l^2 + Z - K(2l + x_l + 1), \quad (44a)$$

если $K(2l + x_l + 1) - 2(l + 1)^2 \leq Z \leq K(2l + x_l + 1) - 2l^2$;

$$N_l = 2(2l + 1)x_l, \text{ если} \quad (44b)$$

$K(2l + x_l + 1) - 2l^2 \leq Z \leq K(2l + x_l + 2) - 2(l + 1)^2$.

В табл. 6 показаны границы соответствующих (44), (44а) и (44б) областей Z , в пределах которых величина N_l остается постоянной или возрастает пропорционально увеличению Z .

Таблица 6

Зависимость между Z и числом электронов, заполняющих уровни с данным значением орбитального квантового числа, отвечающая описанию (44) — (44б)

x_l	Области значений Z		
	$N_l = 0$	$N_l = 2(2l + 1)x_l + 2l^2 + Z - K(2l + x_l + 1)$	$N_l = 2(2l + 1)x_l$
$l = 0$			
1	$\left\{ \begin{array}{c} \\ \\ \\ (Z = 0) \\ \\ \\ \end{array} \right\}$	$0 \leq Z \leq 2$	$Z = 2$
2		$2 \leq Z \leq 4$	$4 \leq Z \leq 10$
3		$10 \leq Z \leq 12$	$12 \leq Z \leq 18$
4		$18 \leq Z \leq 20$	$20 \leq Z \leq 36$
5		$36 \leq Z \leq 38$	$38 \leq Z \leq 54$
6		$54 \leq Z \leq 56$	$56 \leq Z \leq 86$
7		$86 \leq Z \leq 88$	$88 \leq Z \leq 118$
$l = 1$			
1	$\left\{ \begin{array}{c} \\ \\ Z \leq 4 \\ \\ \end{array} \right\}$	$4 \leq Z \leq 10$	$10 \leq Z \leq 12$
2		$12 \leq Z \leq 18$	$18 \leq Z \leq 30$
3		$30 \leq Z \leq 36$	$36 \leq Z \leq 48$
4		$48 \leq Z \leq 54$	$54 \leq Z \leq 80$
5		$80 \leq Z \leq 86$	$86 \leq Z \leq 112$
$l = 2$			
1	$\left\{ \begin{array}{c} \\ Z \leq 20 \\ \end{array} \right\}$	$20 \leq Z \leq 30$	$30 \leq Z \leq 38$
2		$38 \leq Z \leq 48$	$48 \leq Z \leq 70$
3		$70 \leq Z \leq 80$	$80 \leq Z \leq 102$
$l = 3$			
1	$\left\{ \begin{array}{c} \\ Z \leq 56 \\ \end{array} \right\}$	$56 \leq Z \leq 70$	$70 \leq Z \leq 88$
2		$88 \leq Z \leq 102$	$(102 \leq Z \leq 138)$

Представление о степени приближения вычисленных и эмпирических значений N_l дает рис. 6. Характерно, что для случая $l = 1$ (т. е. для p -электронов) вычисленные по выражениям (44), (44а) и (44б) значения N_l полностью совпадают с эмпирическими без каких-либо исключений. Небольшие расхождения встречаются для $l = 0$, $l = 2$ и $l = 3$; как видно из рис. 6, эти расхождения крайне незначительны и сравнительно редки.

Из общего описания зависимости между Z и N_l , которое дается выражением (44), (44а) и (44б), могут быть получены следующие выражения для величин 0Z_l , $\bar{Z}_l$ и 2Z_l .

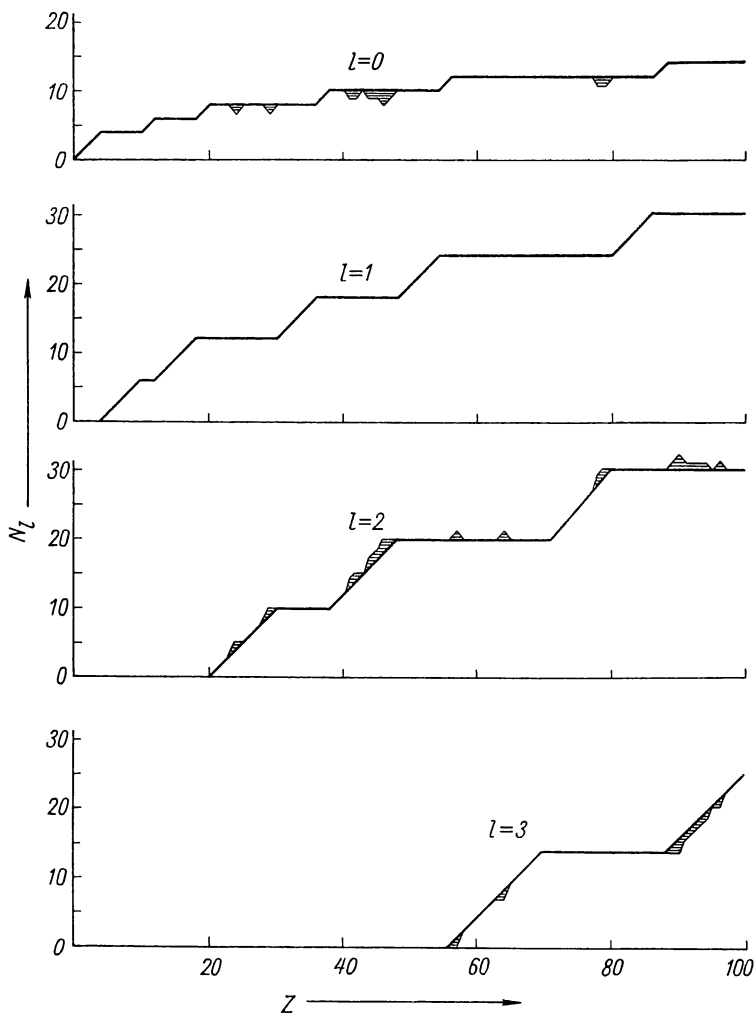


Рис. 6. Зависимость между Z и числом N_l электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением орбитального квантового числа.

Штриховкой показаны отклонения между вычисленными по формулам (44), (44а, б) и эмпирическими значениями N_l .

1. Наибольшее значение Z , при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов отсутствуют электроны с данным значением орбитального квантового числа

$${}^0Z_l = K(2l + 1). \quad (45)$$

2. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появиться первый электрон с данным значением орбитального квантового числа

$$Z_l = K(2l + 1) + 1. \quad (46)$$

3. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются первые два электрона с данным значением орбитального квантового числа

$${}^2Z_l = K(2l + 1) + 2. \quad (47)$$

Так как $2l + 1$ всегда нечетно, то уравнение (45) можно переписать так

$${}^0Z_l = \frac{1}{6}(2l + 1)^3 - \frac{1}{6}(2l + 1). \quad (48)$$

Величины Z_l и 2Z_l могут быть выражены через 0Z_l :

$$Z_l = {}^0Z_l + 1 \text{ и } {}^2Z_l = {}^0Z_l + 2$$

или

$$Z_l = \frac{1}{6}(2l + 1)^3 + \frac{1}{6}(5 - 2l) \quad (49)$$

и

$${}^2Z_l = \frac{1}{6}(2l + 1)^3 + \frac{1}{6}(11 - 2l). \quad (49a)$$

Вычисленные по уравнениям (45)–(47) или соответственно по уравнениям (48) и (49) значения Z приведены в табл. 7.

В табл. 7 курсивом отмечены два случая, когда вычисленные значения Z не совпадают точно с эмпирическими. Оба они связаны с тем, что в электронной оболочке лантана ($Z = 57$) еще нет f -электрона. Так как фактически первые f -электроны впервые появляются у церия, то эмпирическое значение 0Z_l для $l = 3$ оказывается на единицу большим, чем

Т а б л и ц а 7

Значения Z , вычисленные по формулам (48) — (49a)

l	0Z_l по формуле (48)	Элемент	Z_l по форму- ле (49)	Элемент	2Z_l по форму- ле (49a)	Элемент
0	0	—	1	H	2	He
1	4	Be	5	B	6	C
2	20	Ca	21	Sc	22	Ti
3	56	Ba	57	La	58	Ce

дает вычисление по (48). Что касается величины Z_l для $l = 3$, то, строго говоря, не только $Z = 57$, но и $Z = 58$ не удовлетворяют определению Z_l , так как в электронной оболочке церия сразу появляются два $4f$ -электрона. Однако обычно за эмпирическое значение Z_l для $l = 3$ принимается $Z = 58$ и в этом случае оно на единицу больше вычисленного по уравнению (49). В то же время нет сомнений в том, что вычисленное по формуле (49a) значение 2Z_l , равное 58, точно совпадает с эмпирическим значением 2Z_l , отвечающим определению этой величины как атомного номера элемента, в электронной оболочке атомов которого появляются первые два электрона с данным l . Все другие приведенные в табл. 7 значения 2Z_l также совпадают с эмпирическими.

В итоге можно сказать, что полученные на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп выражения, описывающие в математической форме зависимость между Z и числом электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением орбитального квантового числа, дают весьма близкое к действительности отражение имеющих здесь место закономерностей.

Зависимость между Z и числом атомных электронов, заполняющих уровни с данным значением радиального квантового числа

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп приводит к определенному виду зависимости между Z и числом атомных электронов, заполняющих уровни с данным значением радиального квантового числа n_r . Заметим, что при существующей в настоящее время систематике электронных уровней радиальное квантовое число определяется

как разность между главным квантовым числом и $l + 1$ (т. е. $n_r = n - l - 1$). В случае атома водорода или водородоподобных ионов радиальное квантовое число равно числу узлов радиальной составляющей волновой функции электрона. В многоэлектронном атоме взаимодействие между внешним электроном и электронами внутренних слоев (экранирующими электронами атомного остатка) может приводить к уменьшению числа таких узлов [75]. Поэтому понятие о радиальном квантовом числе в его приложении к электронным уровням многоэлектронного атома приобретает смысл, несколько отличный от того, какой оно имеет при рассмотрении состояний атома водорода или водородоподобных ионов.

Если воспользоваться часто применяющимся в теории атомных спектров термином *эквивалентные электроны* по отношению к электронам, заполняющим в атоме уровни одной n , l -подгруппы*, то принцип запрета можно выразить так: *в атоме не может быть больше чем $2(2l + 1)$ эквивалентных электронов с одним и тем же значением l* . Такая формулировка отличается от общепринятого выражения принципа Паули тем, что оперирует только с орбитальным квантовым числом и оставляет большую свободу для решения вопроса о том, какие значения могут или не могут принимать другие квантовые числа, характеризующие состояние электронов с тем же l , но не принадлежащих к данной подгруппе эквивалентных электронов. Основываясь на приведенной здесь формулировке принципа запрета, можно подойти следующим образом к представлению о действительном физическом смысле той величины, которая при существующей систематике электронных уровней многоэлектронного атома представляет разность $n - (l + 1)$ и по аналогии с водородоподобными уровнями называется радиальным квантовым числом (n_r).

В самом деле, как явствует из предыдущего изложения, величина $n - l = n_r + 1$ равна порядковому номеру l -подгруппы (т. е. n , l -подгруппы с данным l), отвечающему последовательности заполнения l -подгрупп с увеличением Z . Вместе с тем величина $n_r + 1$ есть *порядковый номер l -подгруппы* (отвечающий *энергетической* последовательности этих подгрупп) *в общей совокупности как заполненных, так*

* При этом имеется в виду относительная энергетическая близость уровней одной n, l -подгруппы.

и незанятых уровней с данным l . В приложении к электронным уровням многоэлектронного атома, в особенности к уровням, заполненным в основном и ближайших к основному состояниям такого атома, представление о величине n_r как о характеристике порядкового номера l -подгруппы (равного $n_r + 1$) является, по-видимому, более отвечающим действительному физическому смыслу этой величины, чем представление о равенстве n_r числу узлов соответствующей радиальной составляющей волновой функции, так как это последнее равенство в многоэлектронном атоме может оказаться нарушенным.

С данной точки зрения вопрос о зависимости между Z и распределением атомных электронов по уровням, группированным по значениям n_r , по существу полностью решается выражением описанной выше зависимости между Z и N_l , так как параметрами этой зависимости являются величины l и x_l , где $x_l = n_r + 1$. Для перехода от описания зависимости между Z и N_l к формулировке зависимости между Z и N_r необходимо принять во внимание, что в пределах совокупности уровней с данным значением n_r заполнение входящих в эту совокупность n, l -подгрупп происходит последовательно от подгрупп с меньшим l к подгруппам с большим значением l . Это обстоятельство вытекает из того, что $n + l = n_r + 1$ и, следовательно, при данном n_r величина $n + l$ возрастает вместе с увеличением l .

Пусть $Z_r(a_x)$ — атомный номер элемента, непосредственно после которого в периодической системе с увеличением Z начинается заполнение каждой отдельной n, l -подгруппы уровней с данным значением n_r , а $Z_r(b_x)$ — значение Z , соответствующее окончанию заполнения каждой такой n, l -подгруппы. Индекс x в данном случае равен $l + 1$ и мы будем обозначать его, если x фигурирует в качестве аргумента той или другой функции, как x_r .

Чтобы выразить $Z_r(a_x)$ и $Z_r(b_x)$ в виде функций от n_r и x_r , воспользуемся уравнениями (40) и (41), изменяя соответствующим образом переменные и индексы:

$$Z_r(a_x) = K(n_r + 2x_r) - 2x_r^2; \quad (50)$$

$$Z_r(b_x) = K(n_r + 2x_r) - 2(x_r - 1)^2, \quad (51)$$

где x_r — порядковый номер подгруппы с данным значением n_r .

Имея в виду, что в пределах совокупности, включающей n , l -подгруппы с данным значением n_r , сначала заполняются подгруппы с меньшим, а затем с большим l , можем написать аналогично выражению (30):

$$N_r(a_x) = 2(x_r - 1)^2 \quad \text{и} \quad N_r(b_x) = 2x_r^2. \quad (52)$$

Из выражений (50) — (52) следует, что

$$N_r = 0, \quad \text{если} \quad Z \leq K(n_r + 2) - 2; \quad (53)$$

$$N_r = 2x_r^2 + 2(x_r - 1)^2 + Z - K(n_r + 2x_r),$$

если

$$K(n_r + 2x_r) - 2x_r^2 \leq Z \leq K(n_r + 2x_r) - 2(x_r - 1)^2; \quad (53a)$$

$$N_r = 2x_r^2, \quad \text{если} \quad K(n_r + 2x_r) - 2(x_r - 1)^2 \leq$$

$$\leq Z \leq K(n_r + 2x_r + 2) - 2(x_r + 1)^2. \quad (53б)$$

Отвечающая этому описанию зависимость N_r от Z показана на рис. 7. Здесь так же, как и на других аналогичных графиках, отмечены случаи, когда вычисленные значения N_r не вполне строго совпадают с эмпирическими. Однако рис. 7 иллюстрирует весьма удовлетворительное совпадение эмпирических и вычисленных значений N_r в подавляющем большинстве случаев.

Из условий (53), (53a) и (53б) нетрудно получить следующие выражения для 0Z_r , Z_r и 2Z_r .

1. Наибольшее значение Z , при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов отсутствуют электроны с данным значением n_r ,

$${}^0Z_r = K(n_r + 2) - 2. \quad (54)$$

2. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон с данным значением n_r ,

$$Z_r = K(n_r + 2) - 1. \quad (55)$$

3. Атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются первые два электрона с данным значением n_r ,

$${}^2Z_r = K(n_r + 2). \quad (56)$$

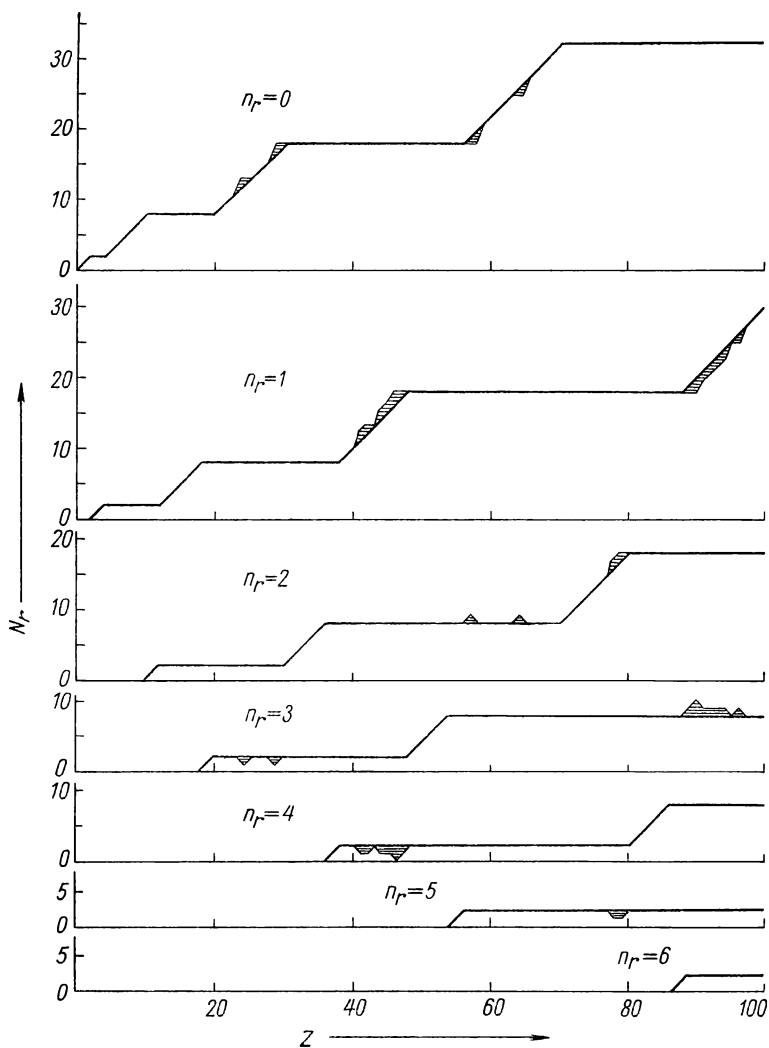


Рис. 7. Зависимость между Z и числом N_r электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением радиального квантового числа n_r .

Штриховкой показаны случаи отклонения между вычисленными по формулам (53), (53а, б) и эмпирическими значениями N_r .

Выражения (54)—(56) могут быть переписаны следующим образом:

$${}^0Z_r = \frac{1}{6}(n_r + 2)^3 - 2 + \delta; \quad (57)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6}(n_r + 2), & \text{если } n_r \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3}(n_r + 2), & \text{если } n_r \text{ четно,} \end{cases}$$

$$Z_r = {}^0Z_r + 1 \quad \text{и} \quad {}^2Z_r = {}^0Z_r + 2. \quad (58)$$

Вычисленные по уравнениям (57) и (58) значения 0Z_r , Z_r и 2Z_r в 19 случаях из 20 точно совпадают с эмпирическими (табл. 8).

Т а б л и ц а 8

Значения Z , вычисленные по формулам (57) и (58)

n_r	0Z_r по форму- ле (57)	Элемент	Z_r по форму- ле (58)	Элемент	2Z_r по форму- ле (58)	Элемент
0	—	—	1	H	2	He
1	2	He	3	Li	4	Be
2	10	Ne	11	Na	12	Mg
3	18	Ar	19	K	20	Ca
4	36	Kr	37	Rb	38	Sr
5	54	Xe	55	Cs	56	Ba
6	86	Rn	87	Fr	88	Ra

Единственный случай расхождения, отмеченный в табл. 8 курсивом, относится к величине 0Z_r для $n_r = 4$. После того как у рубидия и стронция начато заполнение уровней с $n_r = 4$ (к ним принадлежит подгруппа 5s), у палладия электроны с $n_r = 4$ снова исчезают и поэтому $Z = 46$ (Pd) оказывается формально удовлетворяющим определению величины 0Z_r для случая $n_r = 4$. Существование этой «аномалии» (как и в случае 0Z_n для $n = 5$) не устраняет весьма удовлетворительного в целом совпадения приведенных в табл. 8 вычисленных значений Z с эмпирическими.

Сравнивая выражения (32)—(34) с выражениями (54)—(56), можно видеть, что значения 0Z_n и 0Z_r , Z_n и Z_r , 2Z_n и 2Z_r должны совпадать, когда $n_r = n - 1$. Поэтому первое

появление атомных электронов с новым значением главного квантового числа и с новым значением n_r происходит у одних и тех же элементов (табл. 5 и 8). В связи с этим ломаные линии, изображающие на рис. 5 зависимость между Z и N_n и на рис. 7 зависимость между Z и N_r , поднимаются над осью абсцисс при одних и тех же значениях Z . Но дальнейший ход этих линий не одинаков, так как границы интервалов, в которых происходит заполнение второй, третьей и т.д. подгрупп с данным n и соответственно второй, третьей и т.д. подгрупп с данным n_r , определяются разными формулами, как это можно видеть из сопоставления выражений (31а) и (31б) для N_n с выражениями (53а) и (53б) для N_r .

Так как множество n, l -подгрупп, составляющих n -группу, конечно, то для величины N_n существует предельное значение N_n (макс) и соответствующая величина nZ , отвечающая окончанию заполнения уровней данной n -группы [см. выражение (38)]. Множество же n, l -подгрупп с данным значением n_r (аналогично множеству n, l -подгрупп с данным значением l) бесконечно; поэтому N_r не имеет предельного значения и никакой величины Z , которая отвечала бы «окончанию заполнения» такого множества, не существует.

Распределение атомных электронов и периоды системы Д. И. Менделеева

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп приводит к определенному теоретическому решению вопроса о связи между распределением атомных электронов и строением периодической системы элементов Д. И. Менделеева. При помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней было дано [20, 21] следующее определение совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода: *в каждом периоде системы Менделеева электроны заполняют в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов s -уровень одной $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным номеру периода, и все, кроме s , если они есть**,

* Мы говорим здесь «если они есть» потому, что вторая $(n + l)$ -группа ($n + l = 2$) не имеет других, кроме s , подгрупп; поэтому в первом периоде заполняется только одна подгруппа $1s$ ($n + l = 1$). В дальнейшем изложении для краткости слова «если они есть» в определении совокупности уровней, заполняемых на протяжении периода, опускаются.

уровни $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода. Нетрудно убедиться в том, что это определение точно отражает действительную закономерность, присущую периодической системе элементов Менделеева.

Совокупность квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода, представляет собой конечное множество n, l -подгрупп. Это множество включает s -подгруппу со значением $n + l$, равным номеру периода, и все, кроме s , уровни со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода. Для такого множества на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, аналогично тому как это было сделано для других рассмотренных выше конечных совокупностей n, l -подгрупп, могут быть определены граничные значения Z , отвечающие началу и окончанию заполнения электронами этого множества подгрупп, и получены выражения, описывающие зависимость между атомным номером элемента и числом электронов, заполняющих уровни, принадлежащие к каждой отдельной такой совокупности n, l -подгрупп.

Так как каждый период системы Менделеева начинается заполнением s -подгруппы со значением $n + l$, равным номеру периода, и так как для s -подгруппы (т. е. при $l = 0$) величина $n + l$ равна главному квантовому числу, то выражение для атомного номера элемента, начинающего период, может быть получено из уравнения (33) подстановкой вместо n величины, обозначающей номер периода системы Менделеева. Условимся обозначать здесь номер периода курсивной русской буквой m .

Тогда

$$Z_m = K(m + 1) - 1, \quad (59)$$

где m — номер периода и Z_m — атомный номер элемента, начинающего этот период.

Так как началу периода, имеющего номер, равный m , непосредственно предшествует окончание периода со значением m на единицу меньшим, то атомный номер элемента, заканчивающего период, может быть определен как

$${}_mZ = K(m + 2) - 2, \quad (60)$$

где ${}_mZ$ — атомный номер элемента, заканчивающего этот период.

Отсюда число элементов в периоде системы Менделеева должно быть равно ${}_mZ - Z_m + 1$ или, согласно (59) и (60),

$$L_m = K(m + 2) - K(m + 1), \quad (61)$$

где L_m — число элементов в периоде.

Обозначим теперь число нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности n, l -подгрупп, заполнение которых происходит на протяжении данного периода, как N_m (макс). Имея в виду, что такая совокупность включает, согласно приведенному выше определению, s -подгруппу со значением $n + l$, равным номеру периода, и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода, N_m (макс) можно выразить через N_{n+l} (макс), приняв $n + l = m + 1$. Произведя такую замену в уравнении (3), получим

$$N_m(\text{макс}) = \begin{cases} 0,5(m + 1)^2, & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ 0,5(m + 2)^2, & \text{если } m \text{ четно.} \end{cases} \quad (62)$$

Сопоставляя выражения (61) и (62), можем убедиться, что

$$L_m = N_m(\text{макс}) = \begin{cases} 0,5(m + 1)^2, & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ 0,5(m + 2)^2, & \text{если } m \text{ четно.} \end{cases} \quad (63)$$

Таким образом, длина периода равна числу нетождественных квантовых состояний в пределах $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным $m + 1$.

Выражения для Z_m и ${}_mZ$ в развернутой форме соответственно выражениям (59) и (60) имеют вид

$$Z_m = \frac{1}{6}(m + 1)^3 - 1 + \delta; \quad (64)$$

$$\delta = \begin{cases} +\frac{1}{3}(m + 1), & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ -\frac{1}{6}(m + 1), & \text{если } m \text{ четно.} \end{cases}$$

$${}_mZ = \frac{1}{6}(m + 2)^3 - 2 + \delta; \quad (65)$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6}(m+2), & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3}(m+2), & \text{если } m \text{ четно.} \end{cases}$$

Значения Z , вычисленные по выражениям (64) и (65), и значения L_m , вычисленные по формуле (63), приведены в табл. 9.

Таблица 9

Границы периодов системы Д. И. Менделеева, определяемые на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп по формулам (64), (65) и (63)

Номер периода	Z_m по формуле (64)	Элемент, начинающий период	mZ по формуле (65)	Элемент, оканчивающий период	L_m по формуле (63)
1	1	H	2	He	2
2	3	Li	10	Ne	8
3	11	Na	18	Ar	8
4	19	K	36	Kr	18
5	37	Rb	54	Xe	18
6	55	Cs	86	Rn	32
7	87	Fr	(118)	(Eka — Rn)	(32)

Как видно из табл. 9, выражения (63)—(65) точно отражают действительное строение периодической системы Д. И. Менделеева. Нет ни одного случая, когда эмпирическое значение Z_m , mZ или L_m не совпало бы с вычисленным по формулам (63)—(65).

Предложенные в работах [91, 93, 94, 116, 117] эмпирические формулы, относящиеся к зависимости между номером периода и числом элементов в периоде системы Д. И. Менделеева, могут быть получены преобразованием уравнения (63). Таким образом, подобного рода эмпирические формулировки в конечном счете отражают существование одной и той же закономерности, которой подчиняется очередность заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z и которая выражается в наиболее простой и общей форме правилом последовательного заполнения $(n+l)$ -групп.

Отправляясь от данного выше определения совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода, введем понятие о величине N_m как о числе

электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни, принадлежащие к совокупности, включающей s -подгруппу со значением $n + l = m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = m + 1$. Пользуясь уравнениями (64), (65) и (62), зависимость между Z и N_m можно описать следующим образом:

$$N_m = 0, \text{ если } Z < Z_m; \quad (66)$$

$$N_m = Z - Z_m + 1, \text{ если } Z_m - 1 \leq Z \leq {}_mZ; \quad (66a)$$

$$N_m = N_m(\text{макс}), \text{ если } Z \geq {}_mZ, \quad (66b)$$

где Z_m , ${}_mZ$ и $N_m(\text{макс})$ представляют функции от m соответственно уравнениям (64), (65) и (62).

Описываемая выражениями (66), (66a) и (66b) зависимость между Z и N_m представлена на рис. 8. Отметим тот факт, что на всем протяжении периодической системы нет ни одного случая расхождения между эмпирическими и вычисленными по формулам (66), (66a) и (66b) значениями N_m . Все те обстоятельства, которые связаны с рассмотренными в предыдущих параграфах небольшими отклонениями эмпирических значений N_{n+l} , $N_{n,l}$, N_n , N_l и N_r от вычисленных по выражениям (7)—(76), (18)—(186), (31)—(31в), (44)—(44б) и (53)—(53б) (эти отклонения показаны штриховкой на рис. 1, 3, 5—7), не сказываются на эмпирических значениях N_m ; последние во всех случаях для любого значения Z в пределах реальной периодической системы элементов совпадают с вычисленными по формулам (66)—(66б).

Дело в том, что вызывающие расхождения между эмпирическими и вычисленными значениями N_{n+l} , $N_{n,l}$, N_n , N_l и N_r перегруппировки электронов между подгруппами $4s$ и $3d$ (у хрома и меди), между подгруппами $5s$ и $4d$ (у ниобия, молибдена, рутения, родия, палладия и серебра), между $6s$ и $5d$ (у платины и золота), так же как и перегруппировки электронов между подгруппами $4f$ и $5d$ (у лантана и гадолиния) и между подгруппами $5f$ и $6d$ (у актинидов), никакого влияния на эмпирические значения величины N_m не оказывают. Все эти перегруппировки совершаются всегда только *внутри* той совокупности n , l -подгрупп, которая определена выше как совокупность, включающая s -подгруппу со значением $n + l$, равным m , и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l$, равным $m + 1$, и которая заполняется элек-

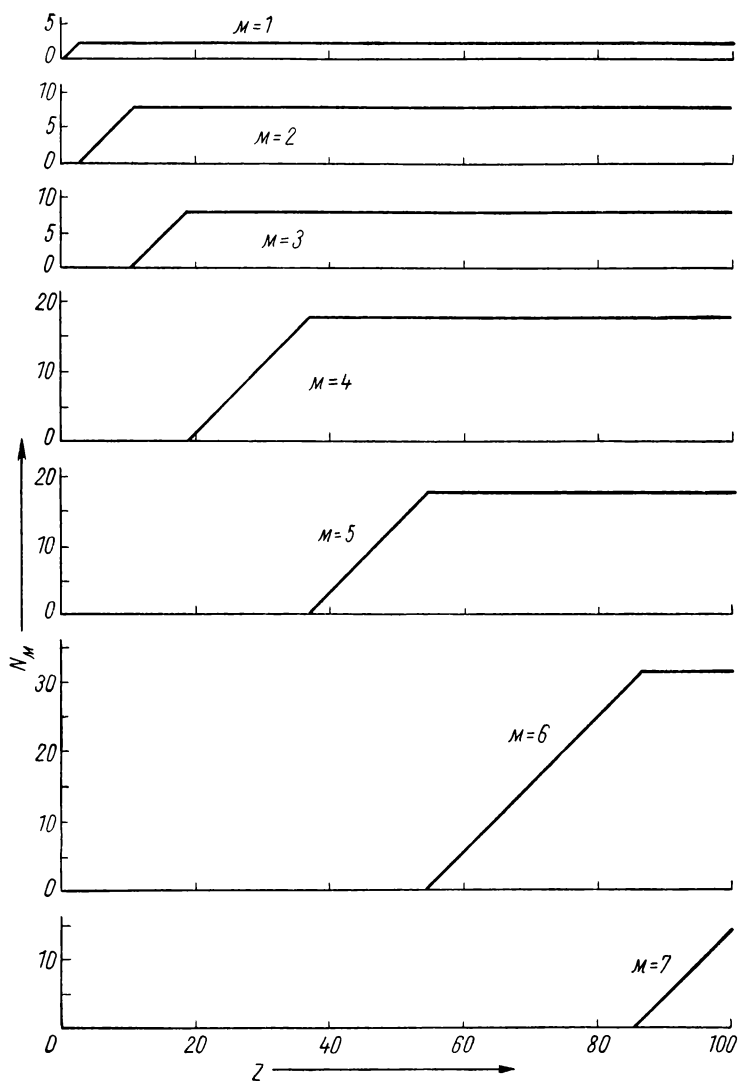


Рис. 8. Зависимость между Z и числом N_m электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни, принадлежащие к совокупности, включающей s -подгруппу со значением $n+l=m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n+l=m+1$.

тронами на протяжении периода, имеющего порядковый номер в системе Менделеева, равный m .

Этот факт представляет интерес с точки зрения теоретического обоснования того деления системы элементов на периоды, которое принято в классической форме периодической системы Д. И. Менделеева. Особенность такого деления, при котором периоды начинаются заполнением s -подгруппы со значением $n + l$, равным номеру периода, и заканчиваются по заполнении всех, кроме s , уровней со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода, состоит в том, что строго определенная совокупность электронных уровней, заполняемых на протяжении периода, остается всегда полностью занятой в электронной оболочке атомов любого элемента, принадлежащего к последующему периоду.

Такого рода строгая обособленность последовательно заполняемых совокупностей электронных уровней имеет место далеко не при всяком произвольном выборе границ периодов. Так, например, если принять, как это было предложено Симмонс [4], деление системы на периоды, оканчивающиеся щелочноземельным элементом, то оказалось бы, что в ряде случаев уровни n , l -подгрупп, заполненные в атомах элементов одного из периодов, снова освобождаются частично (как, например, у Cu , Ag , Au и др.) или даже полностью (как у Pd) в атомах некоторых из элементов последующего периода. Этого никогда не случается при таком делении системы элементов на периоды, которое соответствует классической форме таблицы Д. И. Менделеева (т. е. когда в пределах периода заполняется совокупность n , l -подгрупп, отвечающая приведенному выше определению). При этом делении на периоды, вообще говоря, возможны различные способы изображения таблицы элементов, в большей или меньшей степени отражающие связь между строением периодов и электронными конфигурациями атомов и, в частности, такие детали распределения электронов, которые обусловлены указанными выше перегруппировками электронов между s - и d - или f - и d -подгруппами (см., например, работу [48]).

С точки зрения изложенных здесь соображений можно утверждать, что существует некоторый вполне объективный критерий, позволяющий дать оценку выбора той или другой границы периодов в системе элементов. Если этот выбор сделан правильно, то способу изображения в таблице таких

частностей, как упомянутые весьма небольшие отклонения от строгой последовательности заполнения n , l -подгрупп в пределах периода, едва ли следует придавать большое принципиальное значение, ибо эти отклонения не выходят за пределы совокупности n , l -подгрупп, заполняемых на протяжении периода.

Сложившееся в известной мере исторически, после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона, наиболее общепринятое классическое деление системы элементов на периоды, при котором первый период начинается водородом, т. е. элементом, имеющим порядковый номер, равный единице, а все остальные периоды начинаются со щелочного элемента, отвечает, как уже указано, именно такому делению, когда подгруппы уровней, заполненные на протяжении одного из периодов, остаются всегда полностью занятыми у элементов последующего периода. Наряду с этой существенной особенностью есть, как известно, и другие причины, заставляющие считать это классическое деление на периоды наилучшим образом отражающим действительное, объективное строение системы элементов. Так, именно при этом делении окончанию каждого периода отвечает образование замкнутой электронной конфигурации инертного газа, а начало каждого периода соответствует началу заполнения новой n -группы уровней, т. е. появлению первого электрона из той совокупности электронов, по отношению к которым электроны, занимающие уровни ранее заполненных n , l -подгрупп, всегда остаются экранирующими.

Классическое деление системы элементов на периоды, отвечающие приведенному выше определению совокупности уровней, заполняемых электронами на протяжении периода, является одним из таких, при котором в конце периода завершается заполнение уровней одной n , l -подгруппы, а в следующем периоде начинается заполнение уровней другой, новой n , l -подгруппы. На основании некоторых формальных соображений иногда допускается изображение системы элементов, не удовлетворяющее даже этому условию. Сюда относятся, например, варианты таблицы элементов, в которых периоды оканчиваются галогенами и начинаются инертным газом [118]; первый период при таком изображении таблицы элементов представлен одним водородом, или кроме водорода в таблицу включены в качестве предшествующего водороду элемента нейтрон ($Z = 0$), или же первый период заканчивается фтором [119] и т. п.

Не останавливаясь на других примерах неодинакового выбора границ периодов при различных модификациях таблицы элементов, мы хотели бы подчеркнуть ту мысль, что вопрос о границах периодов нельзя решать произвольно, что деление системы элементов на периоды не простая условность, зависящая от желания рассматривать систему элементов под тем или другим углом зрения.

Деление системы на периоды должно наилучшим образом отражать объективно существующее, реальное строение системы элементов, и с этой точки зрения следует признать имеющим важное значение нахождение дополнительного критерия для оценки правильности наших представлений о действительных, естественных границах периодов.

Заключение

Основные результаты изложенного в настоящей работе анализа закономерностей, характеризующих распределение атомных электронов, могут быть суммированы следующим образом.

1. На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп дано рациональное математическое описание зависимости между порядковым номером элемента и распределением электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов.

Для описания этой зависимости введена некоторая система обозначений и терминов, включающая следующие величины: ${}^0Z_{n,l}$, ${}^0Z_{n+l}$, 0Z_n , 0Z_l и 0Z_r — наибольшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов нет электронов, занимающих уровни соответственно: а) с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l ; б) с данным значением суммы $n + l$; в) с данным n ; г) с данным l и д) с данным значением n_r ;

$Z_{n,l}$, Z_{n+l} , Z_n , Z_l и Z_r — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляется первый электрон соответственно: а) с данным сочетанием значений n и l ; б) с данным значением суммы $n + l$; в) с данным n ; г) с данным l и д) с данным значением n_r ;

${}^2Z_{n,l}$, ${}^2Z_{n+l}$, 2Z_n , 2Z_l и 2Z_r — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого появляются первые два электрона соот-

ветственно: а) с данным сочетанием значений n и l ; б) с данным значением $n + l$; в) с данным n ; г) с данным l и д) с данным значением n_r ;

${}_{n,l}Z$, ${}_{n+l}Z$ и ${}_nZ$ — наименьшее значение атомного номера, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов заполнены все уровни соответственно: а) с данным сочетанием значений n и l ; б) с данным значением суммы $n + l$ и в) с данным значением n ;

$N_{n,l}$, N_{n+l} , N_n , N_l и N_r — число электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни соответственно: а) с данным сочетанием значений n и l ; б) с данным значением суммы $n + l$; в) с данным значением n ; г) с данным значением l и д) с данным значением n_r .

2. Полученные на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп выражения для приведенных выше величин ${}^0Z_{n,l}$, $Z_{n,l}$, ${}^2Z_{n,l}$, ${}_nZ$, ${}^0Z_{n+l}$, Z_{n+l} , ${}^2Z_{n+l}$, ${}_{n+l}Z$ и т. д. в подавляющем большинстве случаев дают полное совпадение вычисленных и эмпирических значений Z . Значения $N_{n,l}$, N_{n+l} , N_n , N_l и N_r , вычисленные в соответствии с данным на той же основе математическим описанием зависимости между Z и $N_{n,l}$, между Z и N_{n+l} , между Z и N_n , между Z и N_l , между Z и N_r также в подавляющем большинстве случаев совпадают с эмпирическими. Расхождения между вычисленными и эмпирическими значениями Z и N крайне немногочисленны и, как правило, весьма невелики.

3. При помощи $(n + l)$ -группировки дано рациональное определение совокупности электронных уровней, заполнение которых происходит на протяжении одного периода системы Д. И. Менделеева: в каждом периоде электроны заполняют s -подгруппу уровней со значением $n + l$, равным номеру периода, и все, кроме s , если они есть, подгруппы уровней со значением $n + l$, на единицу большим, чем номер периода.

4. На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и определения совокупности квантовых уровней, заполнение которых происходит на протяжении периода системы Д. И. Менделеева, дан вывод выражений для величин: Z_m (атомный номер элемента, начинающего период), ${}_mZ$ (атомный номер элемента, заканчивающего период) и N_m (число электронов, заполняющих уровни, принадлежащие к следующей совокупности n , l -подгрупп: s -подгруппа со значением $n + l = m$ и все, кроме s , если они есть, под-

группы со значением $n + l = m + 1$, где m — номер периода в системе Д. И. Менделеева).

5. Показано, что значения Z_m , ${}_mZ$ и N_m , вычисленные в соответствии с данным на указанной выше основе математическим описанием зависимости между m и Z_m , между m и ${}_mZ$ и между Z и N_m , во всех без исключения случаях полностью совпадают с соответствующими эмпирическими значениями Z_m , ${}_mZ$ и N_m .

6. Высказаны соображения в пользу представления о существовании естественного деления системы элементов на периоды, правильным отражением которого является принятое в современной форме классической таблицы Д. И. Менделеева деление на периоды, соответствующее приведенному в п. 4 определению совокупности квантовых уровней, заполняемых электронами на протяжении периода.

ГИПОТЕТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ ЗААКТИНИДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [120]

Введение

В современных границах периодической системы элементов, на всем ее протяжении от водорода до актинидов, зависимость между зарядом ядра Z и распределением атомных электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов довольно строго подчиняется общему правилу, которое формулируется при помощи группировки квантовых состояний по сумме главного и орбитального квантовых чисел [12, 13, 15, 83].

На основе этого правила, получившего название правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, ранее было дано общее решение задачи о распределении атомных электронов [107, 109], описывающее функциональную зависимость между Z и N_a , где N_a — число электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме совокупность квантовых уровней с данным a . Индекс a отвечает здесь или значению одного из квантовых чисел (l, n, n_r), или определенному сочетанию значений двух квантовых чисел (например, n и l или l и n_r и т. п.), либо значению некоторой их функции.

Такое описание дает весьма удовлетворительную сходимость эмпирических и вычисленных значений N_a . Поэтому

разумно допустить возможность экстраполяции соответствующих зависимостей и предсказания таким путем вероятного строения электронной оболочки атомов «сверхтяжелых» или «заактинидных» элементов.

Название «сверхтяжелые ядра» употребляется Вернером и Уилером [121] при рассмотрении вопроса о возможности существования доступных наблюдению ядер, значительно превышающих по массе и по заряду ядра известных до сих пор самых тяжелых трансурановых элементов.

В работе Вернера и Уилера верхняя граница значений заряда Z и массового числа A оценивается величинами $Z = 147$ и $A = 500$. В других работах [122, 123] указывались еще более высокие значения Z (до $Z = 180$ и $A = 600$). Если бы такие ядра могли существовать, то для атомов с массой, например, вдвое большей массы атома урана, действительно было бы оправдано название сверхтяжелые. Однако вряд ли можно провести строгую границу между тяжелыми и сверхтяжелыми нуклидами.

Название *заактинидные* элементы имеет более определенный смысл и его уместно ввести теперь, когда получение всех элементов, принадлежащих к группе актинидов, подходит к своему завершению. Есть основания полагать, что все уровни подгруппы $5f$ должны быть заполнены электронами у атомов элемента 102 (в основном состоянии) и что, следовательно, начиная с элемента 103, в электронной оболочке атомов должно происходить систематическое заполнение новой подгруппы уровней. По этому признаку все элементы с $Z \geq 103$ могут быть названы заактинидными*.

Возможность предсказания электронных конфигураций новых элементов тесно связана с решением вопроса об их

* По аналогии с лантанидами к числу актинидов обычно относят и элемент 103 как аналог лютеция. Однако, если считать последним из актинидов элемент, в электронной оболочке нормальных атомов которого оканчивается заполнение подгруппы $5f$, то таким, вероятно, должен быть элемент 102. Аналогичное же соображение относится, собственно говоря, и к вопросу о том, какой элемент считать последним из лантанидов (см., например, работу [124]), ибо заполнение подгруппы $4f$ завершается не у лютеция, как полагали раньше, а у иттербия. Но независимо от этого как лютеций, так и его аналог элемент 103 в короткой форме таблицы периодической системы Менделеева, конечно, остаются в одной группе (третьей) с лантаном и актинием; только в этом смысле, а не по признаку завершения заполнения f -подгруппы лютеций сохраняет право на принадлежность к лантанидам, а элемент 103 — к актинидам.

положении в периодической системе. По мере осуществления синтеза трансурановых элементов и подтверждения актинидной гипотезы Сиборга [125] в некоторых вариантах таблицы периодической системы стали указывать места более тяжелых актинидов еще до их получения, а иногда, исходя из простой аналогии в строении последних двух периодов системы Менделеева, также места заактинидных элементов вплоть до эка-радона ($Z = 118$); эта аналогия приводила к соответствующим предположениям и об электронных конфигурациях, о дальнейшем вслед за подгруппой 5f заполнении электронных уровней (см., например, работы [126—130]).

Автором настоящей работы уже обращалось внимание на то, что подобного рода экстраполяции можно придать более строгий и более обоснованный вид с решением задачи о гипотетических электронных конфигурациях заактинидных элементов в математической форме, используя закономерности, сформулированные при помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней [131]. На этой основе оказывается возможным не только получить рациональное описание таких гипотетических конфигураций, но и ответить до некоторой степени на вопрос о том, какие из них и из характеризующих эти конфигурации величин предсказываются с большей или меньшей уверенностью. Необходимо подчеркнуть, что самая возможность ответа на этот последний вопрос появляется в данном случае только благодаря тому, что в качестве основы для экстраполяции принимается строго сформулированная и поддающаяся математическому выражению зависимость, степень приближения которой может быть оценена сопоставлением с эмпирическими данными.

Поэтому решение задачи о гипотетических электронных конфигурациях возвращает нас по существу к более общему вопросу о тех сравнительно немногочисленных случаях, когда в периодической системе встречаются небольшие расхождения между распределением электронов, предсказываемым правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, и эмпирическими данными атомной спектроскопии. Мы остановимся здесь поэтому несколько подробнее на анализе случаев таких расхождений, который позволяет вообще с несколько новой точки зрения осветить некоторые характерные детали зависимости между Z и распределением атомных электронов.

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и частичные отклонения в распределении электронов

Согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп с увеличением атомного номера элемента электроны заполняют (в основном состоянии атомов) квантовые уровни последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением этой суммы, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы уровней от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l . Это правило является одним из так называемых $(n + l)$ -правил, т. е. правил, формулируемых при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел; оно находится в связи с существованием довольно обширной области атомных состояний (включающей основное и некоторую совокупность близких к основному возбужденных состояний нейтральных многоэлектронных атомов), в пределах которой энергия уровней внешнего электрона оказывается в большей зависимости от суммы $n + l$, чем только от одного главного квантового числа; эта область была названа автором данного сообщения $(n + l)$ -областью [17—19, 82, 83].

Предсказываемое правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп распределение электронов, как уже сказано выше, в общем хорошо согласуется со спектроскопическими данными. Есть лишь несколько случаев неполного совпадения эмпирических и предсказываемых на основе этого правила значений N_a ; эти случаи не нарушают общей последовательности заполнения групп и подгрупп квантовых уровней вследствие сравнительно небольшого числа таких несовпадений и малых размеров расхождений. Однако надо признать, что наличие подобного рода несовпадений все же снижает достоверность экстраполяции, опирающейся на правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, ибо мы должны допустить вероятность возникновения аналогичных несовпадений и по отношению к экстраполированным значениям N_a .

Если бы реальная зависимость между Z и N_a подчинялась правилу, которое давало бы в современных границах периодической системы только полное совпадение вычисленных и эмпирических значений N_a во всех возможных случаях их сопоставления, то мы могли бы, очевидно, более вы-

соко оценить достоверность экстраполяции, основанной на таком правиле. В связи с этим возникает вопрос о том, нельзя ли видоизменить формулировку правила заполнения электронных уровней атомов, чтобы из него можно было выделить отдельные, частные положения, следствия из которых оправдывались бы полностью при любых допустимых сопоставлениях с имеющимися эмпирическими данными. Тогда можно было бы соответствующим образом дифференцировано подойти и к экстраполяции, выделяя среди экстраполируемых значений N_a такие, которые предсказываются с наибольшей уверенностью. Чтобы сделать этот шаг, необходимо обратиться к анализу известных случаев неполного совпадения эмпирических и предсказываемых правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп значений N_a .

До последнего времени при решении задачи о распределении атомных электронов как функции Z вопрос об этих несовпадениях не привлекал большого внимания, ибо вследствие малых размеров расхождений они не могли сколь-нибудь существенно отразиться на общих закономерностях, формулируемых при помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней и не могли затушевывать того факта, что действительная зависимость между Z и распределением атомных электронов в общем весьма строго подчиняется правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Но когда мы подходим к задачам, связанным с экстраполяцией, то нельзя игнорировать даже и эти небольшие отклонения; мы должны обратить более пристальное внимание на эти отклонения и попытаться как-то их обобщить и систематизировать*.

Рассмотрим здесь этот вопрос применительно к величинам $N_{n, l}$, представляющим собой число электронов, заполняющих в электронной оболочке атома уровни под-

* Систематическое перечисление случаев расхождения между «нормальными», предсказываемыми правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп конфигурациями и спектроскопическими данными было дано уже в одной из первых работ автора настоящего сообщения [12], относящихся к вопросу о последовательности заполнения $(n + l)$ -групп. Тогда не было сделано попытки более детально проанализировать и обобщить сведения об этих отклонениях, однако уже само расположение соответствующих обозначений в таблице, приведенной в этой работе, отчетливо указывало на ограниченность типов отклонений. Графическое изображение этих отклонений было также дано ранее в других работах автора [13, 15, 25, 109].

группы с данным сочетанием значений главного n и орбитального l квантовых чисел. Как было показано ранее [107, 109, 133], зависимость между Z и $N_{n,l}$, вытекающая из правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп, может быть описана так:

$$N_{n,l} = 0, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_{n,l}; \quad (1)$$

$$N_{n,l} = Z - {}^0Z_{n,l}, \text{ если } {}^0Z_{n,l} \leqslant Z \leqslant {}_{n,l}Z; \quad (1a)$$

$$N_{n,l} = 2(2l+1), \text{ если } Z \geqslant {}_{n,l}Z, \quad (1б)$$

где ${}^0Z_{n,l}$ и ${}_{n,l}Z$ — граничные значения Z , функционально зависящие от сочетания значений квантовых чисел n и l ; эта зависимость определяется выражениями*

$${}^0Z_{n,l} = \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + \\ + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right] - 2(l+1)^2; \quad (2)$$

* Заметим, что выражения (2) и (3) для ${}^0Z_{n,l}$ и ${}_{n,l}Z$ являются не просто удачно подобранными эмпирическими формулами. Входящий в оба эти выражения двучлен вида $\frac{1}{6}(y+1)^3 + (y+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} \pi y \right) - \frac{1}{6} \right]$, есть число нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности $(n+l)$ -групп со всеми значениями $n+l$ от $n+l=1$ до $n+l=y$. Третий член $[2(l+1)^2]$ в правой части уравнения (2) есть число нетождественных квантовых состояний в пределах той совокупности принадлежащих к одной $(n+l)$ -группе n, l -подгрупп, которая включает подгруппу с данным значением l и все подгруппы с меньшими значениями l , а аналогичный член в формуле (3), т. е. $2l^2$, соответственно есть число состояний в подгруппах одной $(n+l)$ -группы со значениями l , меньшими данного. Все эти выражения столь же обоснованы теоретически, как, например, общеизвестное выражение $2n^2$ для числа состояний в пределах совокупности подгрупп с данным значением главного квантового числа.

Если принять во внимание запрет Паули, то приведенное здесь описание физического смысла выражений, входящих в правую часть уравнений (2) и (3), можно перефразировать, заменяя слова «число нетождественных квантовых состояний» на «максимальное число электронов, способных без нарушения запрета Паули заполнить...» и т. д.

Таким образом, выражения (2), (3) и описание (1), (1a), (1б) являются теоретическим следствием правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп и запрета Паули.

$$\begin{aligned}
{}_n, {}_l Z &= \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + \\
&+ (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - 2l^2. \quad (3)
\end{aligned}$$

Подставляя уравнения (2) и (3) в (1), (1а) и (1б), получаем условия преобразования каждого элемента множества значений Z в некоторое множество значений $N_{n,l}$, описывающие распределение электронов по всем n, l -подгруппам с соответствующими сочетаниями значений n и l , т. е. по подгруппам 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, и т. д.

Согласно выражениям (1), (1а) (1б), для любого значения Z может быть предсказано распределение электронов по подгруппам уровней, а именно: по формуле (1б) все подгруппы с сочетаниями значений n и l , отвечающими условию

$$\begin{aligned}
Z &\geq \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + \\
&+ (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - 2l^2
\end{aligned}$$

должны быть сполна заняты электронами, число которых равно максимальной возможной для данной подгруппы величине $2(2l + 1)$.

Далее, число электронов, заполняющих уровни подгруппы с сочетанием значений n и l , отвечающим при данном Z условию

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - \\
&- 2(l + 1)^2 \leq Z \leq \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + \\
&+ (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - 2l^2,
\end{aligned}$$

должно быть, согласно выражению (1а), равно

$$\begin{aligned}
N_{n,l} &= Z + 2(l + 1)^2 - \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 - \\
&- (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right].
\end{aligned}$$

Наконец, все подгруппы с такими сочетаниями значений n и l , при которых

$$Z \leq \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + \\ + (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - 2 (l + 1)^2,$$

должны в соответствии с формулой (1) оставаться в основном состоянии атома свободными, незанятыми электронами.

Таким образом, выражения (1), (1а), (1б) дают полное описание распределения электронов в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома по всем n , l -подгруппам*.

В табл. 1 приведены электронные конфигурации атомов тех элементов, у которых имеют место частичные несовпадения между вычисленными по выражениям (1), (1а), (1б) и эмпирическими значениями $N_{n,l}$.

В правой части этой таблицы показано, в чем именно заключается каждый случай несовпадения. В скобки взяты те из отклонений, которые до недавнего времени еще не считались выясненными окончательно с полной достоверностью [108, 132].

Рассмотрение показанных в табл. 1 расхождений между вычисленными по формулам (1), (1а), (1б) и эмпирическими значениями $N_{n,l}$ позволяет констатировать прежде всего наличие всего *двух типов* подобных расхождений. К одному из них относятся расхождения, затрагивающие число d - и s -электронов, и ко второму — число d - и f -электронов.

Все известные в настоящее время небольшие отступления от предсказываемых (1), (1а), (1б) значений $N_{n,l}$ укладываются только в эти два типа. Нет ни одного случая, когда расхождение затрагивало бы p -подгруппу уровней, т. е. подгруппу с $l = 1$, и отсутствуют такие отклонения, которые были бы обусловлены перераспределением электронов между подгруппами s и f .

Каждому из встречающихся двух типов отклонений, как это видно из табл. 1, отвечает далее всегда одно, вполне опре-

* Этим данное здесь описание отличается, в частности, от выражения зависимости между N и Z по формуле Хакала [47], в которой величина N относится при данном Z только к одной n , l -подгруппе, а именно к n , l -подгруппе, заполняющейся последней в соответствующем интервале значений Z .

Таблица 1

Распределение электронов в атомах элементов, у которых встречаются частичные несоответствия между вычисленными по формулам (1), (1а), (1б) и эмпирическими значениями $N_{n, l}$

Элемент	Распределение электронов по формулам (1), (1а), (1б)	Подгруппы, к которым относятся несоответствия		Тип несоответствия
		конфигурации по (1), (1а), (1б)	эмпирические конфигурации	
Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$	$3d^4 4s^2$	$3d^5 4s$	$d +, s -$
Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s$	$d +, s -$
Nb	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^3 5s^2$	$4d^3 5s^2$	$4d^4 5s$	$d +, s -$
Mo	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^2$	$4d^4 5s^2$	$4d^5 5s$	$d +, s -$
Ru	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^6 5s^2$	$4d^6 5s^2$	$4d^7 5s$	$d +, s -$
Rh	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^7 5s^2$	$4d^7 5s^2$	$4d^8 5s$	$d +, s -$
Pd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^8 5s^2$	$4d^8 5s^2$	$4d^{10}$	$d +, s -$
Ag	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^9 5s^2$	$4d^9 5s^2$	$4d^{10} 5s$	$d +, s -$
La	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f 6s^2$	$4f$	$5d$	$d +, f -$
Gd	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^8 6s^2$	$4f^8$	$4f^7 5d$	$d +, f -$
Pt	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^8 6s^2$	$5d^8 6s^2$	$5d^9 6s$	$d +, s -$
Au	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^2$	$5d^9 6s^2$	$5d^{10} 6s$	$d +, s -$
Ac	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f 7s^2$	$5f$	$6d$	$d +, f -$
Th	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^2 7s^2$	$5f^2$	$(5f 6d \text{ или } 6d^2)$	$d +, f -$
Pa	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^3 7s^2$	$5f^3$	$(5f^2 6d)$	$d +, f -$
U	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^4 7s^2$	$5f^4$	$(5f^3 6d)$	$d +, f -$
Np	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^5 7s^2$	$5f^5$	$(5f^4 6d)$	$d +, f -$
Cm	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 5f^8 7s^2$	$5f^8$	$(5f^7 6d)$	$d +, f -$

деленное соотношение *знаков разности* между эмпирическими и вычисленными согласно выражениям (1), (1a), (1б) значениями $N_{n,l}$ для d - и s - или d - и f -подгрупп, а именно: эмпирические значения $N_{n,l}$ для d -электронов во всех случаях таких отклонений всегда выше вычисленных, а для s - или f -электронов — ниже. Таким образом, два типа отклонений могут быть обозначены кратко как тип « d вместо s » и тип « d вместо f » или, как это сделано в табл. 1, тип « $d+$, $s-$ » и тип « $d+$, $f-$ ». Это обозначение делает весьма отчетливыми узкие рамки, в которые укладываются типы встречающихся отклонений*. Даже по отношению к тем элементам, у которых эмпирические конфигурации взяты в табл. 1 в скобки, вряд ли возникнет предположение, что какое-либо уточнение конфигураций может привести здесь к другому типу отклонения, чем тип « $d+$, $f-$ ».

Если, далее, обратить внимание на *размеры* отклонений, то из приведенных в табл. 1 данных видно, что в подавляющем большинстве случаев они не превышают отклонения величины $N_{n,l}$ на один электрон. Лишь в одном или, может быть, в двух случаях эмпирические значения $N_{n,l}$ отличаются от предсказываемых (1), (1a), (1б) на два электрона. Первый из них относится к палладию (число $4d$ - и $5s$ -электронов) и второй — к торию (число $5f$ - и $6d$ -электронов). Во всех

* Следует обратить внимание на то, что подобная узкая ограниченность типов отклонений от нормального распределения электронов, отчетливо выступающая в табл. 1, не является безотносительной к тому, что именно принимается за норму. Стоит только допустить здесь малейшую нечеткость, и картина сразу становится менее ясной. В качестве примера можно сослаться на трактовку, содержащуюся в работе В. И. Семишина [48]; наряду с интересной попыткой полнее отразить в периодической системе детали электронных конфигураций как раз тех элементов, которые вошли у нас здесь в табл. 1, в работе В. И. Семишина приведена графическая схема, показывающая, по выражению автора, «идеальное последовательное заполнение электронами подуровней s , p , d , f в атомах элементов» и отклонения от него. Однако содержание понятия идеальное последовательное заполнение в этой работе строго не определено, а из графической схемы видно, что за нормальное принято распределение, не всегда вполне точно отвечающее правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Допущенное отступление состоит в том, что для всех лантанидов в качестве нормальной принята конфигурация, включающая один $5d$ -электрон. Это приводит к тому, что отклонения от нормы на схеме В. И. Семишина более многочисленны и более многообразны по типу: так, например, получается, что почти у всех лантанидов будто бы не хватает одного $5d$ -электрона, т. е. появляются кажущиеся отклонения типа « f вместо d ».

остальных случаях расхождений между эмпирическими и вычисленными по выражениям (1), (1a), (1б) значениями $N_{n,l}$ они различаются между собой всего лишь на один электрон.

Независимо от типа и размера отклонений, как это видно из табл. 1, у каждого отдельного элемента такое отклонение никогда не затрагивает более *двух подгрупп* уровней, между которыми происходит как бы перераспределение одного или двух электронов по сравнению с конфигурацией, предсказываемой описанием (1), (1a), (1б). При этом можно обнаружить, что две такие подгруппы всегда связаны между собой некоторым условием, которое заключается в следующем.

Пусть некоторая величина « m » является функцией квантовых чисел n и l , причем

$$m = \begin{cases} n + l - 1, & \text{если } l > 0, \\ n + l, & \text{если } l = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Рассматривая данные, приведенные в табл. 1, нетрудно видеть, что две подгруппы уровней, между которыми происходит перераспределение электронов, вызывающее отклонение эмпирических значений $N_{n,l}$ от вычисленных по формулам (1), (1a), (1б), всегда оказываются (при данном Z) такими, у которых величина m по формуле (4) имеет одинаковое значение. Так, например, для подгрупп $4s$ и $3d$ $m = 4$, для подгрупп $5s$ и $4d$ $m = 5$ и для подгрупп $4f$ и $5d$ $m = 6$ и т. д.

Если воспользоваться введенным в работе [133] понятием об m -группе квантовых уровней как о совокупности, включающей s -подгруппу со значением $n + l = m$ и все, кроме s (если они есть), подгруппы со значением $n + l = m + 1$, то указанную зависимость можно выразить так: любые отклонения, встречающиеся между эмпирическими и предсказываемыми правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп значениями $N_{n,l}$, обусловлены всегда перераспределением электронов только между подгруппами уровней, принадлежащими *одной m -группе*, и никогда не затрагивают одновременно двух подгрупп с разными значениями величины m по формуле (4). К этому можно добавить, что среди уровней, заполненных электронами в основном состоянии атома, приведенные в табл. 1 отклонения затрагивают всегда только подгруппы, принадлежащие к не до конца заполненной электронами m -группе с максимальным (для данного Z) значением величины m .

Последнее обстоятельство тесно связано с тем, где, на каких участках периодической системы, встречаются отклонения того или другого типа. Оказывается, отклонения типа « d вместо s » встречаются только у тех элементов, у которых в соответствии с выражением (1а) должно происходить заполнение d -подгруппы, а отклонение второго типа (d вместо f)—только в том интервале значений Z , в котором должно происходить по выражению (1а) заполнение f -подгруппы. Поэтому на тех участках периодической системы, где происходит заполнение s или p -подгрупп, никаких отклонений эмпирических значений $N_{n,l}$ от вычисленных по описанию (1), (1а), (1б) вообще не встречается.

Таковы, в общих чертах, те узкие рамки, в пределах которых находятся все известные до сих пор сравнительно немногочисленные и небольшие по размерам отклонения фактического распределения атомных электронов от предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Правило последовательного заполнения m -групп

Приведенный выше анализ случаев неполного совпадения эмпирических и предсказываемых (1), (1а), (1б) значений $N_{n,l}$ позволяет подойти к решению задачи о таком видоизменении общего описания последовательности заполнения электронных уровней атомов, чтобы из него можно было легко выделить некоторые положения или частные правила, следствия из которых оправдываются без каких-либо отступлений при любом допустимом сопоставлении с эмпирическими данными. Мы воспользуемся здесь для этой цели прежде всего понятием об m -группе квантовых уровней, определение которой было дано выше: m -группа есть совокупность, включающая s -подгруппу со значением $n + l = m$ и все, кроме s (если они есть), подгруппы со значением $n + l = m + 1$. В табл. 2 представлена система m -групп квантовых уровней с указанием входящих в каждую m -группу подгрупп и максимального числа электронов, способных заполнить без нарушения запрета Паули уровни одной m -группы; оно равно числу N_m (макс) нетождественных квантовых состояний с данным значением m .

Как было показано в работе [133]

$$N_m(\text{макс}) = \frac{1}{2} \left(m + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2. \quad (5)$$

Таблица 2

Система m -групп квантовых уровней

m	s -подгруппа со значением $n + l = m$	Все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = m + 1$				N_m (макс)
	$l = 0$	$l = 4$	$l = 3$	$l = 2$	$l = 1$	
1	$1s^2$	—	—	—	—	2
2	$2s^2$	—	—	—	$2p^6$	8
3	$3s^2$	—	—	—	$3p^6$	8
4	$4s^2$	—	—	$3d^{10}$	$4p^6$	18
5	$5s^2$	—	—	$4d^{10}$	$5p^6$	18
6	$6s^2$	—	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6p^6$	32
7	$7s^2$	—	$5f^{14}$	$6d^{10}$	$7p^6$	32
8	$8s^2$	$5g^{18}$	$6f^{14}$	$7d^{10}$	$8p^6$	50
9	$9s^2$	$6g^{18}$	$7f^{14}$	$8d^{10}$	$9p^6$	50

Легко убедиться в том, что чтение табл. 2 по строкам (начиная с верхней) и в каждой строке слева направо дает последовательность подгрупп, совпадающих с порядком, в котором происходит их заполнение в периодической системе соответственно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Пользуясь понятием об m -группе, данным выше определением величины m по формуле (4) и табл. 2, можно описать очередность заполнения электронных уровней атомов в виде следующих трех частных правил:

а) с увеличением Z электроны заполняют в оболочке нейтральных невозбужденных атомов m -группы квантовых уровней последовательно, от групп с меньшим значением m к группам с большим значением m ;

б) заполнение уровней каждой m -группы начинается заполнением s -подгруппы и заканчивается (при $m > 1$) заполнением p -подгруппы*;

в) среди той части входящих в m -группу подгрупп (при $m > 3$), у которых $l > 0$, заполнение происходит от подгрупп с большим l к подгруппам с меньшим l .

Все эти три положения, вместе взятые, представляют собой лишь следствие правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и определения величины m по выражению (4). Однако приведенная здесь формулировка допускает

* При $m = 1$ заполнение m -группы начинается и заканчивается заполнением s -подгруппы, так как первая m -группа не имеет другой, кроме s , подгруппы (см. табл. 2).

выделение из этого общего правила интересующих нас в данном случае частных правил, а именно: если оценить каждое из только что приведенных трех положений (*a* — *в*) в отдельности с той точки зрения, о которой говорилось выше, то можно обнаружить, что первые два из них (*a* и *б*) выполняются *всегда*. Сейчас нельзя привести ни одного случая, когда эмпирические данные о распределении электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов вступали бы с ними в противоречие, ибо ни один из двух типов перечисленных в табл. 1 отклонений не затрагивает последовательности, о которой говорится в положениях (*a*) и (*б*). Оба типа этих отклонений встречаются только в той области, где происходит заполнение *d*- или *f*-подгрупп в последовательности, описываемой правилом (*в*).

Поэтому мы условимся называть совокупность только первых двух положений (*a*) и (*б*), вместе взятых, *правилом последовательного заполнения м-групп* и выразим его так: с увеличением *Z* заполнение электронных уровней атомов (в основном состоянии) происходит последовательно, от групп уровней с меньшим значением *m* к группам уровней с большим значением *m*, причем заполнение каждой *m*-группы уровней начинается заполнением *s*-подгруппы и заканчивается (при $m > 1$) заполнением *p*-подгруппы. Это правило содержит несколько меньше информации, чем правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, зато обладает тем качеством, которое делает его весьма подходящей основой для экстраполяции, ибо любые следствия этого правила полностью совпадают с известными до сих пор эмпирическими данными о распределении атомных электронов.

Экстраполированные конфигурации заактинидных элементов

Беря за основу правило последовательного заполнения *m*-групп, можно дать рациональное описание зависимости между *Z* и распределением атомных электронов в тех рамках, которые удовлетворяют условию полной сходимости известных до сих пор эмпирических данных и предсказываемых этим описанием величин.

Пусть 0Z_m — наибольшее значение *Z*, при котором, согласно правилу последовательного заполнения *m*-групп, все подгруппы с данным значением *m* у нейтральных невозбуж-

денных атомов должны оставаться свободными, не занятыми электронами. Тогда [134]

$${}^0Z_m = \frac{1}{6}(m+1)^3 + (m+1)\left(\frac{1}{2}\sin^2\frac{1}{2}\pi m - \frac{1}{6}\right) - 2. \quad (6)$$

Соответственно этому наименьшее значение Z , при котором, в согласии с тем же правилом, все уровни с данным значением m должны быть заполнены, равно

$${}_mZ = \frac{1}{6}(m+2)^3 + (m+2)\left(\frac{1}{2}\cos^2\frac{1}{2}\pi m - \frac{1}{6}\right) - 2. \quad (7)$$

Пусть далее N_m — число электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением m . Зависимость между Z и N_m , вытекающая из первой части правила последовательного заполнения m -групп и из определения граничных значений 0Z_m и ${}_mZ$, имеет вид

$$N_m = 0, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_m \quad (8)$$

$$N_m = Z - {}^0Z_m, \text{ если } {}^0Z_m \leqslant Z \leqslant {}_mZ \quad (8a)$$

$$N_m = N_m(\text{макс}), \text{ если } Z \geqslant {}_mZ, \quad (8б)$$

где 0Z_m , ${}_mZ$ и $N_m(\text{макс})$ представляют функции от m по формулам (6), (7) и (5).

В табл. 3 показана в общем виде зависимость между Z и N_m с экстраполяцией по выражениям (8), (8a), (8б) до значений $m = 8$ и $Z = 168$ включительно.

Т а б л и ц а 3

Зависимость между Z и числом N_m электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением m

m	$N_m(\text{макс})$	0Z_m	Области значений Z , при которых		
			$N_m = 0$	$N_m = Z - {}^0Z_m$	$N_m = N_m(\text{макс})$
1	2	0	—	$0 \leqslant Z \leqslant 2$	$Z \geqslant 2$
2	8	2	$Z \leqslant 2$	$2 \leqslant Z \leqslant 10$	$Z \geqslant 10$
3	8	10	$Z \leqslant 10$	$10 \leqslant Z \leqslant 18$	$Z \geqslant 18$
4	18	18	$Z \leqslant 18$	$18 \leqslant Z \leqslant 36$	$Z \geqslant 36$
5	18	36	$Z \leqslant 36$	$36 \leqslant Z \leqslant 54$	$Z \geqslant 54$
6	32	54	$Z \leqslant 54$	$54 \leqslant Z \leqslant 86$	$Z \geqslant 86$
7	32	86	$Z \leqslant 86$	$86 \leqslant Z \leqslant 118$	$Z \geqslant 118$
8	50	118	$Z \leqslant 118$	$118 \leqslant Z \leqslant 168$	$Z \geqslant 168$

Как видно из табл. 3, такая экстраполяция приводит к заключению, что до $Z = 118$ у заактинидных элементов должно продолжаться заполнение уровней m -группы со значением $m = 7$ (включающей подгруппы $7s$, $5f$, $6d$ и $7p$), заполнение которой было начато после образования замкнутой электронной конфигурации у радона ($Z = 86$). Далее начиная с элемента 119 заполнению должны подлежать уровни m -группы со значением $m = 8$, включающей подгруппы $8s$, $5g$, $6f$, $7d$ и $8p$. Так как в области, *предшествующей заактинидным элементам*, вычисленные по формулам (8), (8б) значения N_m *всегда совпадают с эмпирическими*, то вряд ли можно сомневаться в законности экстраполяции, приведенной в табл. 3.

Дальнейший шаг при построении гипотетических электронных конфигураций заактинидных элементов должен быть сделан с учетом второй части правила последовательного заполнения m -групп, согласно которому заполнение каждой m -группы начинается с s -подгруппы и оканчивается (при $m > 1$) заполнением p -подгруппы. Принимая во внимание, что ни один из перечисленных в табл. 1 случаев отклонений не затрагивает этой очередности, и пользуясь граничным значением ${}_mZ$ по формуле (7), можно определить интервалы значений Z , в пределах которых имеет место только полное совпадение эмпирических и вычисленных значений $N_{n,l}$ по формулам (1), (1а), (1б) для любого сочетания n и l , т. е. для всех входящих в описание электронной конфигурации атома подгрупп, принадлежащих к m -группам с $m > 1$, а именно

$${}_mZ - 6 \leq Z \leq {}_mZ + 2 \quad \text{при } m > 1. \quad (9)$$

Очевидно, в отвечающем этому условию интервале значений Z при экстраполяции в область заактинидных элементов можно с наибольшей уверенностью предсказать распределение электронов по всем n , l -подгруппам, пользуясь для этого выражениями (1), (1а), (1б).

Возникновение каких-либо отклонений, аналогичных приведенным в табл. 1, здесь мало вероятно. Подставляя в выражение (9) значение $m = 7$, получим границы ближайшего такого интервала в области заактинидных элементов от $Z = 112$ до $Z = 120$.

Чтобы оценить надежность такой экстраполяции при других значениях Z , можно подобным же образом, основываясь на данных табл. 1, дать *общее выражение* границам тех

интервалов Z , в которых встречаются отклонения того или другого типа, а именно; отклонения первого типа ($d+$, $s-$) встречаются только там, где по условию (1а) должно происходить заполнение d -подгруппы, причем они не распространяются за пределы промежутка

$${}_mZ - 14 < Z < {}_mZ - 6 \text{ при } m > 3^*. \quad (10)$$

Очевидно, что и при экстраполяции по формулам (1а), (1б) для такого промежутка значений Z надо признать вероятной (но не обязательной) перегруппировку электронов между d - и s -подгруппами, принадлежащими к одной m -группе с тем значением m , которое отвечает условию (10). При $m = 7$ это условие принимает вид $104 < Z < 112$.

Отклонения второго типа ($d+$, $f-$) встречаются, в свою очередь, только там, где, согласно тому же условию (1а), должно происходить заполнение f -подгруппы, а именно в промежутке

$${}_mZ - 30 < Z < {}_mZ - 16 \text{ при } m > 5. \quad (11)$$

При экстраполяции это условие могло бы определить область значений Z , в которой вероятны отклонения типа « $d+$, $f-$ ». Однако ближайшая такая область очень далека от актинидов ($138 < Z < 152$), и она вряд ли когда-нибудь будет достигнута.

В табл. 4 приведены экстраполированные по выражениям (1), (1а), (1б) гипотетические электронные конфигурации заактинидных элементов и указаны, исходя из приведенных здесь соображений, соответствующие интервалы значений Z , где вероятны отклонения того или другого типа или же где такие отклонения вообще мало вероятны.

Как видно из табл. 4, наиболее уверенно можно предсказать электронные конфигурации элементов 103 и 104, а затем в интервале от $Z = 112$ до $Z = 120$. С несколько меньшей уверенностью в деталях предсказываются конфигурации элементов от $Z = 105$ до $Z = 111$ вследствие возможных здесь перегруппировок электронов между подгруппами $7s$ и $6d$. В частности, здесь следует признать весьма вероятной показанную в табл. 4 перегруппировку, которая отвечала бы «преждевременному» (за счет одного $7s$ -электрона)

* Здесь принято во внимание то обстоятельство, что отклонения типа « $d+$, $s-$ », по данным табл. 1, отсутствуют в начале заполнения каждой d -подгруппы; иначе вместо условия (10) следовало бы написать ${}_mZ - 16 < Z < {}_mZ - 6$.

Таблица 4

**Гипотетические электронные конфигурации заактинидных
элементов (показано распределение электронов сверх
оболочки радона)**

<i>Z</i>	Конфигурации по формулам (1), (1a), (1б)	Вероятное отклонение или его тип
103	$5f^{14} 6d 7s^2$	$\left. \begin{array}{l} \text{Отклонения маловероят-} \\ \text{ны} \\ \text{Вероятны отклонения} \\ \text{типа «d вместо s»} \\ \text{(например, при } Z = \\ = 106: \\ 6d^5 7s \text{ вместо } 6d^4 7s^2) \end{array} \right\}$
104	$5f^{14} 6d^2 7s^2$	
105	$5f^{14} 6d^3 7s^2$	
106	$5f^{14} 6d^4 7s^2$	
107	$5f^{14} 6d^5 7s^2$	
108	$5f^{14} 6d^6 7s^2$	
109	$5f^{14} 6d^7 7s^2$	
110	$5f^{14} 6d^8 7s^2$	
111	$5f^{14} 6d^9 7s^2$	$6d^{10} 7s$ вместо $6d^9 7s^2$
112	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2$	$\left. \begin{array}{l} \text{Отклонения маловероят-} \\ \text{ны} \end{array} \right\}$
113	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p$	
114	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^2$	
115	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^3$	
116	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^4$	
117	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^5$	
118	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6$	
119	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 8s$	
120	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 8s^2$	
121	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 5g 8s^2$	Возможны отклонения новых типов с уча- стием <i>g</i> -подгрупп
122	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 5g^2 8s^2$	
123	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 5g^3 8s^2$	
...	...	
138	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 5g^{18} 8s^2$	
152	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2 7p^6 5g^{18} 6f^{14} 8s^2$	
162	$5f^{14} 5g^{18} 6d^{10} 6f^{14} 7s^2 7p^6 7d^{10} 8s^2$	
168	$5f^{14} 5g^{18} 6d^{10} 6f^{14} 7s^2 7p^6 7d^{10} 8s^2 8p^6$	

окончанию заполнения *6d*-подгруппы у элемента 111 подобно тому, как это имеет место у всех аналогов этого элемента в предшествующих периодах, т. е. у Cu, Ag и Au. Не исключена возможность аналогичного типа частичных перегруппировок электронов между *7s*- и *6d*- подгруппами в данном интервале также и при других значениях *Z*, как это и отмечено в таблице.

Еще больше возможностей для перегруппировки электронов между подгруппами в пределах m -группы возникает при переходе к значениям $Z > 120$. Согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, начиная с $Z = 121$ должно происходить заполнение подгруппы $5g$. Эта подгруппа принадлежит к одной и той же m -группе, как и подгруппы $6f$ и $7d$ ($m = 8$), поэтому некоторая перегруппировка электронов между ними может происходить без какого-либо нарушения правила последовательного заполнения m -групп. Так как заполнение g -уровней вообще должно бы начинаться впервые при $Z = 121$, то нет никакой аналогии в пределах существующих границ периодической системы, которая позволила бы судить о вероятности тех или других конкретных перегруппировок электронов между $5g$ - и $6f$ - или между $5g$ - и $7d$ -подгруппами. Поэтому мы указали в табл. 4 лишь на возможность появления здесь *новых типов* отклонений с участием g -подгрупп.

В нижней части таблицы приведены конфигурации, экстраполированные по выражениям (1), (1a), (1б) для некоторых очень высоких значений Z (до $Z = 168$). Экстраполяция в эту область носит, конечно, формальный характер вследствие сомнительной возможности существования ядер с такими большими значениями Z . Мы приводим здесь эту часть таблицы лишь для того, чтобы полнее отразить в ней общую закономерность, положенную в основу экстраполяции.

Что касается элементов с относительно менее высокими значениями Z , то показанные в табл. 4 гипотетические конфигурации (и соответствующие указания о вероятных отклонениях), по-видимому, могут быть признаны достаточно обоснованными и правдоподобными.

Выводы

1. Показано, что редкие случаи несовпадений между эмпирическими данными об электронных конфигурациях атомов и распределением электронов, предсказываемым правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, ограничены узкими рамками определенных типов таких несовпадений; благодаря этому появляется возможность выделить из общей формулировки правила заполнения электронных уровней атомов такие положения, которые выполняются всегда, без каких-либо расхождений с известными до сих пор эмпирическими данными.

2. Преобразование правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп при помощи введенного ранее понятия об « m -группе» (включающей s -подгруппу со значением $n + l = m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = m + 1$) позволяет формулировать правило последовательного заполнения m -групп.

3. Согласно правилу последовательного заполнения m -групп: а) с увеличением Z электроны заполняют в основном состоянии атомов квантовые уровни последовательно от m -групп с меньшим значением m к группам с большим значением m ; б) заполнение уровней каждой m -группы начинается с заполнения s -подгруппы и заканчивается (если $m > 1$) заполнением p -подгруппы.

4. В современных границах периодической системы элементов Д. И. Менделеева нет ни одного случая отступления от правила последовательного заполнения m -групп. Это позволяет считать его наиболее подходящим в качестве основы для экстраполяции и построения гипотетических электронных конфигураций еще неоткрытых элементов.

5. Дано рациональное математическое описание зависимости между Z и величинами, характеризующими распределение атомных электронов в соответствии с правилом последовательного заполнения m -групп, и экстраполяцией получены характеристики гипотетических электронных конфигураций заактинидных элементов.

6. При построении гипотетических электронных конфигураций заактинидных элементов выделены случаи, когда такое построение осуществляется с большей или меньшей уверенностью в деталях в зависимости от того, с какой строгостью оправдывается используемая для экстраполяции зависимость при сравнении с эмпирическими данными в пределах современных границ периодической системы.

ЧИСЛО НЕСПАРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ АТОМОВ КАК ФУНКЦИЯ АТОМНОГО НОМЕРА ЭЛЕМЕНТА [135]

Среди величин, характеризующих особенности строения электронной оболочки атомов и периодически изменяющихся с увеличением атомного номера элемента, важное место занимает число неспаренных атомных электронов. С этой величиной связаны особенности атомных спектров

разных элементов, магнитные свойства атомов и способность атомов образовывать ковалентные связи.

Знание общего правила, которому подчиняется последовательность заполнения электронами (с увеличением Z) групп и подгрупп квантовых уровней, позволяет найти рациональное выражение зависимости между Z и числом неспаренных электронов в основном состоянии атомов. В настоящем сообщении будет показано, каким образом подобная задача может быть решена на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Согласно этому правилу [12, 15], с увеличением атомного номера элемента электронные уровни заполняются последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l .

Ранее на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп автором [104, 107, 109] было дано общее решение задачи о распределении атомных электронов по группам и подгруппам квантовых уровней. Это распределение описывается некоторым множеством зависящих от Z значений N_a , где N_a — число атомных электронов, заполняющих в атоме уровни той или другой группы или подгруппы с данным a , причем индекс a отвечает в зависимости от способа группировки уровней или значению одного из квантовых чисел, или определенному сочетанию значений двух квантовых чисел, или же значению некоторой их функции.

Применительно к поставленной задаче нас должно здесь интересовать распределение электронов по n, l -подгруппам, т. е. по совокупностям уровней с данным сочетанием значений главного и орбитального квантовых чисел n и l . Согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, n, l -подгруппы заполняются электронами в определенной очередности, в соответствии с которой распределение электронов по n, l -подгруппам может быть определено для каждого значения Z следующим образом

$$N_{n, l} = 0, \text{ если } Z \leq {}^0Z_{n, l}, \quad (1)$$

$$N_{n, l} = Z - {}^0Z_{n, l}, \text{ если } {}^0Z_{n, l} \leq Z \leq {}_n, l Z \quad (1a)$$

$$N_{n, l} = 2(2l + 1), \text{ если } Z \geq {}_n, l Z \quad (16)$$

Входящие в это описание граничные значения Z — нулевое граничное значение ${}^0Z_{n,l}$ и конечное граничное значение ${}_n,lZ$ — представляют собой функции квантовых чисел n и l и для любого сочетания значений этих квантовых чисел, т. е. для каждой n, l -подгруппы в уравнениях (1), (1а), (1б), могут быть подставлены соответствующие выражения для этих граничных значений, а именно:

$${}^0Z_{n,l} = \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + \\ + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right] - 2(l+1)^2, \quad (2)$$

$${}_n,lZ = \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + \\ + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right] - 2l^2. \quad (3)$$

Переходя к вопросу о числе неспаренных атомных электронов, мы должны принять во внимание известное правило Гунда, в соответствии с которым в начале заполнения каждой отдельной n, l -подгруппы число неспаренных электронов должно быть равно числу $N_{n,l}$ электронов, заполняющих уровни этой подгруппы. Это равенство может сохраняться до тех пор, пока величина $N_{n,l}$ не достигнет половины своего максимального возможного значения, равного $2(2l+1)$, т. е. до тех пор, пока $N_{n,l}$ не станет равно $2l+1$. После этого при дальнейшем увеличении Z и соответствующем увеличении $N_{n,l}$ число неспаренных электронов должно уменьшаться, оставаясь в этих условиях равным дефициту заполнения [133, 134] $E_{n,l}$ данной n, l -подгруппы. Величина дефицита заполнения может быть выражена через $N_{n,l}$ в виде разности между $2(2l+1)$ и $N_{n,l}$:

$$E_{n,l} = 2(2l+1) - N_{n,l}. \quad (4)$$

Таким образом, для того чтобы определить зависимость между Z и числом неспаренных электронов, заполняющих уровни n, l -подгруппы с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l , мы должны как бы разделить каждую n, l -подгруппу на две *полуподгруппы*. При заполнении *первой полуподгруппы* каждой новой n, l -подгруппы число неспаренных электронов равно $N_{n,l}$, а при заполнении *второй*

полуподгруппы той же n, l -подгруппы число неспаренных электронов равно $E_{n,l}$. Принимая во внимание (4), можем поэтому в общей форме выразить следующим образом взаимосвязь между числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в атоме уровни n, l -подгруппы с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l и числом неспаренных электронов:

$$\text{число неспаренных электронов равно } \begin{cases} N_{n,l}, & \text{если } N_{n,l} \leq 2l + 1 \\ 2(2l + 1) - N_{n,l}, & \text{если } N_{n,l} \geq 2l + 1. \end{cases} \quad (5)$$

Мы можем теперь воспользоваться для описания зависимости между порядковым номером элемента Z и числом неспаренных атомных электронов подстановкой в выражение (5) соответствующих формул для $N_{n,l}$ по описанию (1), (1а), (1б), объединив тем самым следствия, вытекающие из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и из правила Гунда. Вводя обозначение $N_{\text{несп}}$ для числа неспаренных электронов, заполняющих уровни данной n, l -подгруппы, в результате такой подстановки получаем

$$N_{\text{несп}} = 0, \text{ если } Z \leq {}^0Z_{n,l} \text{ или если } Z \geq {}_{n,l}Z, \quad (6)$$

$$N_{\text{несп}} = Z - {}^0Z_{n,l}, \text{ если } {}^0Z_{n,l} \leq Z \leq {}^0Z_{n,l} + 2l + 1, \quad (6a)$$

$$N_{\text{несп}} = {}_{n,l}Z - Z, \text{ если } {}^0Z_{n,l} + 2l + 1 \leq Z \leq {}_{n,l}Z. \quad (6б)$$

Здесь, как и раньше, граничные значения ${}^0Z_{n,l}$ и ${}_{n,l}Z$ являются функциями квантовых чисел n и l по формулам (2) и (3). Поэтому выражения (6), (6а), (6б) позволяют, вообще говоря, найти при данном Z бесконечное множество значений $N_{\text{несп}}$ (для различных сочетаний n и l). Однако дело значительно упрощается тем, что вычисление $N_{\text{несп}}$ по формулам (6), (6а), (6б) для каждого отдельного значения Z может дать положительную, не равную нулю величину только для какой-то одной n, l -подгруппы, а именно, для такого сочетания значений n и l , которое определяется в соответствии с выражением (6) условием

$${}^0Z_{n,l} < Z < {}_{n,l}Z, \quad (7)$$

где ${}^0Z_{n,l}$ и ${}_{n,l}Z$ — граничные значения Z по формулам (2) и (3). Для всех остальных сочетаний n и l , не удовлетворяющих при данном Z условию (7), величины $N_{\text{несп}}$, согласно выражениям (6), (6а), (6б), должны быть равны нулю. Поэтому число неспаренных электронов $N_{\text{несп}}$, определяемое выражениями (6а), (6б), для единственного сочетания зна-

чений n и l , отвечающего при данном Z условию (7), есть в то же время и *суммарное* число неспаренных электронов в основном состоянии атома, предсказываемое правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп с учетом правила Гунда.

Следовательно, зависимость между Z и числом неспаренных атомных электронов, описываемая при помощи формул (6), (6а), (6б), является однозначной в том смысле, что каждому значению Z соответствует только одна n, l -подгруппа, для которой $N_{\text{несп}}$ может принять значение больше нуля или, другими словами, одна единственная n, l -подгруппа, к которой могут принадлежать неспаренные электроны в основном состоянии атома*.

Как известно, фактически встречаются редкие случаи, когда у некоторых элементов последнее условие не соблюдается и неспаренные электроны в основном состоянии атома принадлежат к двум разным n, l -подгруппам. Такие случаи обусловлены небольшими (и немногочисленными) отклонениями в распределении атомных электронов от распределения, предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп**. Однако следует заметить, что далеко не любое из подобных отклонений в распределении электронов приводит к расхождению между фактическим (суммарным) числом неспаренных электронов в основном состоянии атома и теоретическим вычисленным по выражениям (6), (6а), (6б) значением $N_{\text{несп}}$.

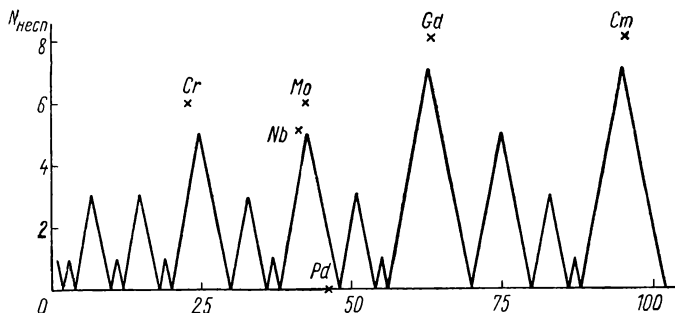
Как было показано в работе [120], существует всего лишь два типа отклонений в распределении атомных электронов от распределения, предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. К первому из них относятся случаи увеличения числа d -электронов за счет одного или двух s -электронов (например, $3d^5 4s^1$ вместо $3d^4 4s^2$ у хрома или $3d^{10} 4s^1$ вместо $3d^9 4s^2$ у меди) и ко второму типу — случаи увеличения числа d -электронов за счет одного или

* Здесь уместно заметить, что поскольку число неспаренных атомных электронов изменяется с увеличением Z периодически, то одно и то же значение $N_{\text{несп}}$ повторяется при разных Z ; поэтому преобразование множества значений Z в множество значений $N_{\text{несп}}$ является «однозначным в одну сторону», ибо каждому элементу множества значений Z соответствует один элемент множества значений $N_{\text{несп}}$, но не наоборот.

** Случаи таких отклонений были подробно рассмотрены и систематизированы в работе [120].

двух f -электронов (например, $5d^1 6s^2$ вместо $4f^1 6s^2$ у лантана или $4f^7 5d^1 6s^2$ вместо $4f^8 6s^2$ у гадолиния).

Нетрудно убедиться в том, что отклонение *первого типа* (на один электрон) не изменяет суммарного числа неспаренных электронов в атоме при заполнении *второй полуподгруппы подгруппы d* , как это имеет место, например, при переходе от конфигурации $3d^9 4s^2$ к $3d^{10} 4s^1$ у атомов меди. Точно так же отклонения *второго типа* не изменяют суммарного числа неспаренных атомных электронов при заполнении *первой*



Зависимость между Z и числом неспаренных электронов в основном состоянии атома.

Крестиком показаны эмпирические значения $N_{\text{несп}}$ для шести случаев их несовпадения с вычисленными по формулам (6), (6а), (6б). У всех других элементов наблюдается полное совпадение эмпирических и вычисленных значений $N_{\text{несп}}$, зависимость которых от Z показана на рисунке ломаной линией

полуподгруппы f . Так, например, у лантана это число одинаково как для конфигурации $4f^1 6s^2$, так и для конфигурации $5d^1 6s^2$. Во всех подобного рода случаях сохраняется полное совпадение вычисленных по выражениям (6а) и (6б) значений $N_{\text{несп}}$ с фактическим суммарным числом неспаренных атомных электронов. Разница состоит лишь в величине орбитального момента неспаренного электрона.

В итоге в настоящее время можно назвать всего шесть элементов, число неспаренных электронов в электронной оболочке атомов которых расходится с вычисленным по выражениям (6), (6а), (6б). К ним относятся хром, ниобий, молибден, палладий, гадолиний и кюрий (рисунок). Правилom последовательного заполнения $(n + l)$ -групп для хрома предсказывается конфигурация $3d^4 4s^2$, что в соответствии

с правилом Гунда должно было дать четыре неспаренных d -электрона. Это число ($N_{\text{несп}} = 4$) и дает уравнение (6а) для $Z = 24$ ($n = 3$ и $l = 2$). Фактически же распределение электронов в основном состоянии атомов хрома отвечает конфигурации $3d^5 4s^1$ с шестью неспаренными электронами. Этот случай относится к отклонению *первого типа* при заполнении *первой полуподгруппы подгруппы d*.

Аналогичные же расхождения встречаются у ниобия и молибдена. Случаи с гадолинием и кюрием относятся к таким, когда отклонение *второго типа* имеет место при заполнении *второй полуподгруппы подгруппы f*. Правилom последовательного заполнения $(n + l)$ -групп для атомов гадолиния и кюрия в основном состоянии предсказываются конфигурации $4f^8 6s^2$ и $5f^8 7s^2$, что должно отвечать шести неспаренным электронам в атоме, и эту величину дает вычисление по формуле (6б) для $Z = 64$ и $Z = 96$. Переход к конфигурациям $4f^7 5d^1 6s^2$ у гадолиния и соответственно $5f^7 6d^1 7s^2$ у кюрия увеличивает суммарное число неспаренных электронов против указанной величины на две единицы. Наконец, случай с палладием является единственным в своем роде, ибо он связан с отклонением первого типа не на один, а на два электрона. При переходе от предсказываемой правилom последовательного заполнения $(n + l)$ -групп для $Z = 46$ конфигурации $4d^8 5s^2$ к конфигурации $4d^{10}$ число неспаренных электронов уменьшается до нуля, и это вызывает расхождение между фактическим и вычисленным по формуле (6б) значением $N_{\text{несп}}$ для атома палладия на две единицы.

У *всех* других, кроме названных здесь шести элементов, зависимость между Z и $N_{\text{несп}}$, отвечающая описанию (6), (6а), (6б), дает полное совпадение вычисленных и эмпирических значений числа неспаренных электронов в основном состоянии атомов.

В ы в о д ы

1. На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп с учетом правила Гунда дано математическое выражение зависимости между порядковым номером элемента Z и числом неспаренных электронов в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома.

2. Полученное описание дает в подавляющем большинстве случаев полное совпадение вычисленных и эмпирических значений числа неспаренных атомных электронов.

3. Указаны шесть случаев, когда небольшие отклонения в распределении электронов от предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп вызывают расхождение между вычисленным и эмпирическим значением числа неспаренных электронов в основном состоянии атомов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА В ГРУППОВОЙ МОДЕЛИ АТОМА [136]

В работах Иенсена и Лэттинджера [137] и Ларина [138] была исследована зависимость между атомным номером элемента Z и средним значением квадрата орбитального момента и дано ее математическое описание, вытекающее из анализа статистической модели атома. Однако статистическая модель и получаемые на ее основе математические выражения не могут отразить некоторые весьма существенные детали указанной зависимости, обусловленные групповым строением электронной оболочки и ступенчатым характером заполнения квантовых уровней электронами. Фактически переход от заполнения одной группы или подгруппы уровней к другой вызывает довольно резкие изменения (а в ряде случаев и перемену знака) величины $\Delta \bar{L}^2 / \Delta Z$, тогда как выражения, полученные для статистической модели, дают плавную кривую непрерывного увеличения $\bar{L}^2$ с ростом суммарного числа электронов в атоме. Учет обменного взаимодействия электронов не изменяет этого общего характера зависимости $\bar{L}^2$ от Z для статистической модели. Переход от уравнения Томаса — Ферми к уравнению Томаса — Ферми — Дирака, как это показано Лариным [138], лишь несколько улучшает приближение рассчитанных на основе статистической модели значений Z к эмпирическим в области больших Z и, наоборот, ухудшает его для легких атомов.

В связи со сказанным представляет интерес возможность дать математическое описание зависимости между средним значением квадрата орбитального момента и атомным номером элемента исходя из представления о некоторой полуматематической модели, которая учитывала бы ступенчатость заполнения электронами групп и подгрупп квантовых уровней. Подобного рода решение можно получить на основе общего правила, которому подчиняется распределение электронов в основном состоянии атомов на всем протяжении периодической системы Д. И. Менделеева. Таким правилом

[12, 15] является правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, согласно которому заполнение электронных уровней в основном состоянии атомов происходит (с увеличением Z) последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с большим l и меньшим n к подгруппам с меньшим l и большим n .

Условимся здесь называть *групповой* моделью модель атома, схема распределения электронов по группам и подгруппам квантовых уровней в которой полностью отвечает правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. В такой полуэмпирической модели зависимость между Z и числом N_l электронов, заполняющих уровни с данным значением орбитального квантового числа l , имеет ступенчатый характер, и она поддается строгому математическому выражению, вытекающему из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп с учетом запрета Паули.

Несколько модифицируя данное ранее [25, 107, 109] описание этой зависимости, ее можно выразить так:

$$N_l = 0, \text{ если } Z \leq {}^0Z_l \left[{}^0Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 - \frac{1}{6} (2l + 1) \right], \quad (1)$$

$$N_l = Z + 2(2l + 1)(x - 1) - {}^0Z_{l,x}, \text{ если } {}^0Z_{l,x} \leq Z \leq {}^0Z_{l,x} + 2(2l + 1), \quad (1a)$$

$$N_l = 2(2l + 1)x, \text{ если } {}^0Z_{l,x} + 2(2l + 1) \leq Z \leq {}^0Z_{l,x} + \frac{1}{2} \left(2l + x + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi x \right)^2. \quad (16)$$

Здесь $x = 1, 2, 3$ и т. д., причем подразумевается, что если $x = 1$, то ${}^0Z_{l,x} = {}^0Z_l$, а другие значения ${}^0Z_{l,x}$ определяются рекуррентной формулой

$${}^0Z_{l,(x+1)} = {}^0Z_{l,x} + \frac{1}{2} \left(2l + x + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi x \right)^2. \quad (2)$$

Каждому сочетанию l и x отвечают согласно этому описанию определенные промежутки значений Z , где N_l или возрастает вместе с Z по выражению (1a), или остается постоянным согласно условию (16). Кроме того, условие (1) определяет область, где N_l равно нулю.

Среднее значение квадрата орбитального момента для такой групповой модели равно

$$\bar{L}^2 = \frac{1}{Z} \sum_l N_l (l+1) l, \quad (3)$$

где N_l для каждого значения l при данном Z отвечает описанию (1)—(16). Если ограничиться рамками значений Z в пределах $0 < Z \leq 120$, то при суммировании по формуле (3) достаточно принять во внимание лишь три значения $l = 1, l = 2$ и $l = 3$, ибо, согласно условию (1), все величины N_l для $l \geq 4$ равны нулю, если $Z \leq 120$. Поэтому для области $0 < Z \leq 120$ вместо уравнения (3) можем написать

$$\bar{L}^2 = \frac{2}{Z} (N_p + 3N_d + 6N_f), \quad (4)$$

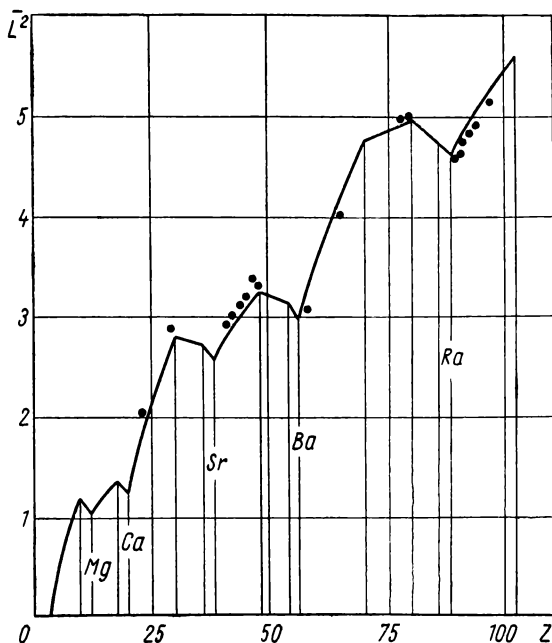
где N_p, N_d и N_f соответственно число p -, d - и f -электронов. Подставляя в уравнение (4) значения N_l по формулам (1)—(16) для $l = 1, 2$ и 3 , получим среднее значение квадрата орбитального момента и его распределение. Зависимость между Z и $\bar{L}^2$ для такой групповой модели показана в табл. 1

Т а б л и ц а 1

Среднее значение квадрата орбитального момента и его распределение. В таблицу включены элементы, атомы которых в основном состоянии не имеют не до конца заполненных n, l -подгрупп

Z	$\frac{1}{Z} N_l (l+1) l$			$\bar{L}^2$ по формуле (4)
	$l=1$	$l=2$	$l=3$	
10	1,200	0	0	1,200
12	1,000	0	0	1,000
18	1,333...	0	0	1,333...
20	1,200	0	0	1,200
30	0,800	2,000	0	2,800
36	1,000	1,666...	0	2,666...
38	0,947	1,579	0	2,526
48	0,750	2,500	0	3,250
54	0,888...	2,222...	0	3,111...
56	0,857	2,143	0	3,000
70	0,686	1,714	2,400	4,800
80	0,600	2,250	2,100	4,950
86	0,698	2,093	1,953	4,744
88	0,682	2,045	1,909	4,636
102	0,588	1,765	3,294	5,647

и на рисунке, на котором указаны также эмпирические значения (кружками) $\bar{L}^2$ для тех случаев, когда они не совпадают полностью с вычисленными. Это сопоставление демонстрирует высокую степень сходимости эмпирических данных с описанием групповой модели, отвечающей правилу заполнения $(n + l)$ -групп.



Зависимость между Z и средним значением квадрата орбитального момента в групповой модели атома. Точки—эмпирические значения $\bar{L}^2$ только для тех случаев, когда они не совпадают строго с вычисленными.

Из данных, представленных на рисунке, видно, что изменение $\bar{L}^2$ с увеличением Z имеет периодический характер, причем периодичность этого изменения тесно связана с последовательным заполнением $(n + l)$ -групп: минимумам на графике, показывающем зависимость $\bar{L}^2$ от Z , отвечает окончание заполнения $(n + l)$ -группы у магния ($n + l = 3$), кальция ($n + l = 4$), стронция ($n + l = 5$), бария ($n + l = 6$) и радия ($n + l = 7$).

Зависимость среднего значения квадрата орбитального момента от Z , показанная на рисунке, иллюстрирует вместе с тем следующее обстоятельство, связанное с последовательностью заполнения $(n + l)$ -групп. Наиболее резкие ступени изменения величины $\bar{L}^2$ с увеличением Z приурочены к началу заполнения каждой новой нечетной $(n + l)$ -группы, т. е. группы уровней с нечетным значением суммы $n + l$. После заполнения первой n, l -подгруппы каждой такой нечетной $(n + l)$ -группы и вплоть до окончания заполнения всех уровней следующей за ней четной $(n + l)$ -группы происходит как бы некоторая относительная стабилизация величины среднего значения квадрата орбитального момента, распространяющаяся на весь тот участок периодической системы, в пределах которого оканчивается заполнение уровней соответствующей нечетной $(n + l)$ -группы и заполняются все уровни ближайшей к ней четной $(n + l)$ -группы.

Границы этих интервалов относительной стабильности величины $\bar{L}^2$ могут быть определены на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп следующим образом:

$${}^0Z_l + 2(2l + 1) \leq Z \leq {}^0Z_l + 4(l + 1)^2, \quad (5)$$

где

$${}^0Z_l = \frac{1}{6}(2l + 1)^3 - \frac{1}{6}(2l + 1). \quad (6)$$

Величина 0Z_l — есть наибольшее Z , при котором в основном состоянии атомов в соответствии с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп все еще должны отсутствовать электроны с данным значением орбитального квантового числа l .

Заполнение первой подгруппы с максимальным для атомов соответствующих элементов значением орбитального квантового числа l должно происходить согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп в интервале от $Z = {}^0Z_l$ до $Z = {}^0Z_l + 2(2l + 1)$, промежуток же значений Z , определяемый условием (5), охватывает те области периодической системы, где в основном состоянии атомов есть хотя бы одна до конца заполненная подгруппа уровней с максимальным для атома каждого данного элемента значением l .

В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнению (4) величины среднего квадрата орбитального момента, характеризующие относительную стабильность $\bar{L}^2$ в пределах трех таких интервалов, отвечающих по формуле (5) максимальным значениям $l = 1$, $l = 2$ и $l = 3$.

Т а б л и ц а 2

**Интервалы относительной стабилизации
величины $\bar{L}^2$, отвечающие условию (5)**

Z	Максимальное значение l^*	Граничные значения Z по формуле (5)		$\bar{L}^2$
		$^{\circ}Z_l + 2(2l+1)$	$^{\circ}Z_l + 4(l+1)^2$	
10 12 18 20	1	10	20	1,200 1,000 1,333... 1,200
30 36 38 48 54 56	2	30	56	2,800 2,666... 2,526 3,250 3,111... 3,000
70 80 86 88 102 112 118 120	3	70	120	4,800 4,950 4,744 4,636 5,647 5,679 5,492 5,400

* Имеется в виду максимальное значение орбитального квантового числа среди заполненных электронами уровней в основном состоянии атома.

Наряду с относительной стабилизацией величины $\bar{L}^2$ интервалы, определяемые условием (5), отличаются одновременно и некоторым типичным для каждого из них распределением орбитального момента. Мы можем характеризовать это распределение для групповой модели атома относительным вкладом p -, d - и f -состояний в среднее значение квадрата орбитального момента. Результаты таких расчетов

приведены в табл. 3. Они достаточно отчетливо выявляют типичность распределения орбитального момента в пределах указанных трех интервалов.

Т а б л и ц а 3
Относительный вклад p -, d - и f -состояний в среднее значение квадрата орбитального момента (в процентах)

Z	p	d	f	$n+l$
1—4	—	—	—	1 и 2
5—20	100	—	—	3 и 4
30	28,6	71,4	—	5 и 6
36—38	37,5	62,5	—	
48	23,1	76,9	—	
54—56	28,6	71,4	—	
70	14,3	35,7	50,0	7 и 8
80	12,1	45,5	42,4	
86—88	14,7	44,1	41,2	
102	10,4	31,3	58,3	
120	11,1	37,1	51,8	

В последней справа графе табл. 3 указаны значения $n + l$ тех $(n + l)$ -групп, к которым принадлежат уровни, заполняемые электронами на соответствующих участках периодической системы. Это сопоставление весьма наглядно демонстрирует связь между типом распределения орбитального момента в основном состоянии атомов и последовательностью заполнения $(n + l)$ -групп.

В ы в о д ы

1. Введено представление о групповой модели атома, распределение электронов по квантовым уровням в которой полностью отвечает правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

2. На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп дано математическое описание зависимости между Z и средним значением квадрата орбитального момента в основном состоянии атомов.

3. Показано, что своеобразная периодичность изменения среднего значения квадрата орбитального момента по мере увеличения атомного номера элемента тесно связана с последовательностью заполнения электронами $(n + l)$ -групп квантовых уровней. Минимумам на графике зависимости $\bar{L}^2$ от Z отвечает окончание заполнения $(n + l)$ -групп у щелочноземельных элементов.

4. Определены границы интервалов Z , в пределах которых наблюдается относительная стабилизация величины $\bar{L}^2$ и сохраняется некоторое типичное для каждого из таких интервалов соотношение вкладов p -, d - и f -состояний в среднее значение квадрата орбитального момента.

ДЕФИЦИТ ЗАПОЛНЕНИЯ $(n + l)$ -ГРУПП И ТИП ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ

ДЕФИЦИТ ЗАПОЛНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОНЕЧНЫХ ГРУПП КВАНТОВЫХ УРОВНЕЙ И ЕГО ЗАВИСИМОСТЬ ОТ Z [134]

Автором ранее было показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которому подчиняется очередность заполнения электронных уровней атомов, может быть дано общее решение задачи о зависимости между зарядом ядра Z и распределением электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов [104, 107, 109]. Это решение состоит: а) в нахождении рациональных выражений для граничных значений Z , отвечающих началу и окончанию заполнения совокупностей квантовых уровней, характеризуемых или значением одного из квантовых чисел, или определенным сочетанием значений двух квантовых чисел, или же значением некоторой их функции, и б) в математическом описании зависимости между Z и числом N электронов, заполняющих в атоме уровни той или другой из этих совокупностей.

Это общее решение задачи о распределении атомных электронов по квантовым уровням как функции Z может быть несколько дополнено включением в рассмотрение понятия о *дефиците заполнения* конечной совокупности квантовых уровней. В 1956 г. Марсон [139] показал, что аналогично формуле Хакала [47], описывающей зависимость между Z и числом электронов подгруппы, заполняемой последней в данном интервале значений Z , может быть дано выражение зависимости между Z и числом электронов, *недостающих* до заполнения этой подгруппы. Обобщая понятие о «числе электронов, недостающих до заполнения», не только в его приложении к этой единственной для данного Z подгруппе, но и по отношению к другим совокупностям квантовых уровней, мы будем говорить ниже вообще о дефиците заполнения группы или подгруппы как о числе свободных, незанятых электронами нетождественных квантовых со-

стояний (уровней) в пределах соответствующей конечной группы или подгруппы.

Воспользуемся следующими обозначениями. Пусть N_a — число электронов, заполняющих в атоме квантовые уровни, совокупность которых характеризуется индексом a , отвечающим или значению одного из квантовых чисел, или сочетанию значений двух квантовых чисел, или значению некоторой их функции. Пусть далее N_a (макс)—максимальное число электронов, могущих занять в атоме без нарушения запрета Паули уровни той же совокупности; величина N_a (макс) может быть одновременно определена как число нетождественных квантовых состояний (уровней) в пределах совокупности, характеризуемой индексом a .

Обозначим теперь E_a — число свободных, незанятых электронами состояний с данным a . Тогда, очевидно,

$$E_a = N_a(\text{макс}) - N_a, \quad (1)$$

т. е. дефицит заполнения E_a данной совокупности квантовых уровней представляет собой разность между общим числом N_a (макс) нетождественных квантовых состояний (уровней) в этой совокупности и числом тех из них, которые уже заняты электронами (N_a).

Равенство (1) показывает, что величины N_a и E_a являются сопряженными. Поэтому, зная общий вид зависимости N_a от Z , мы легко можем перейти к общему же описанию зависимости между Z и E_a или совместить описание зависимости от Z этих двух сопряженных величин (N_a и E_a). Дадим здесь такое описание для случаев, когда совокупность уровней с данным a заполняется электронами (с увеличением Z) непрерывно, в пределах одного определенного интервала между двумя граничными значениями Z , которые обозначим так: 0Z_a — нулевое граничное значение Z ; это граничное значение отвечает максимальному Z , при котором в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома еще нет электронов, заполняющих уровни с данным a ; ${}_aZ$ — конечное граничное значение Z , отвечающее наименьшему Z , при котором все уровни с данным a уже заполнены.

Для такой конечной совокупности квантовых уровней, заполнение которой с увеличением Z носит *одноступенчатый* характер, т. е. которая заполняется в промежутке от Z_a до ${}_aZ$, не прерываясь заполнением уровней какой-либо другой совокупности с другим значением a , можем в общем виде, принимая во внимание уравнение (1), написать

$$N_a = 0 \text{ и } E_a = N_a(\text{макс}), \text{ если } Z \leq {}^0Z_a, \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} N_a &= Z - Z_a \\ E_a &= {}_aZ - Z \end{aligned} \right\}, \text{ если } {}^0Z_a \leq Z \leq {}_aZ, \quad (2a)$$

$$N_a = N_a(\text{макс}) \text{ и } E_a = 0, \text{ если } Z \geq {}_aZ. \quad (26)$$

Для того чтобы от этого общего описания перейти к конкретным выражениям зависимости между Z и E_a , так же как и между Z и N_a , необходимо, следовательно, знать три величины: $N_a(\text{макс})$, 0Z_a и ${}_aZ$. Первая из них определяется теоретически на основе общих положений квантовой механики, а граничные значения Z — исходя из тех же положений и правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. Не останавливаясь на выводе соответствующих выражений, которые были даны ранее [107], мы приведем здесь их в конечном виде, лишь несколько видоизменяя введением тригонометрических функций вместо указания на четность или нечетность аргумента, аналогично тому как это было сделано Марсоном [139].

1. Число нетождественных квантовых состояний (уровней) в пределах конечной их совокупности

$$N_{n+l}(\text{макс}) = 0,5 \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2 \quad (3)$$

$$N_{n,l}(\text{макс}) = 2(2l + 1). \quad (4)$$

$$N_m(\text{макс}) = 0,5 \left(m + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2. \quad (5)$$

2. Нулевое граничное значение Z

$${}^0Z_{n+l} = \frac{1}{6} (n + l)^3 + (n + l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right]. \quad (6)$$

$$\begin{aligned} {}^0Z_{n,l} &= \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + \\ &+ (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - 2(l + 1)^2. \end{aligned} \quad (7)$$

$${}^0Z_m = \frac{1}{6} (m + 1)^3 + (m + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi m - \frac{1}{6} \right) - 2. \quad (8)$$

3. Конечное граничное значение Z

$${}_{n+l}Z = \frac{1}{6} (n+l+1)^3 + \\ + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right]. \quad (9)$$

$${}_{n,l}Z = \frac{1}{6} (n+l+1)^3 + \\ + (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right] - 2l^2. \quad (10)$$

$${}_mZ = \frac{1}{6} (m+2)^3 + (m+2) \left(\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi m - \frac{1}{6} \right) - 2. \quad (11)$$

Входящая в выражения (5), (8) и (11) величина m есть некоторая функция квантовых чисел n и l , удовлетворяющая условию

$$m = \begin{cases} n+l-1, & \text{если } l > 0, \\ n+l, & \text{если } l = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Подставляя уравнения (3), (6) и (9) в выражения (2), (2а), (2б), получаем полное описание вытекающей из правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп зависимости между Z и N_{n+l} — числом электронов, заполняющих в оболочке нейтрального невозбужденного атома уровни с данным значением $n+l$, а также между Z и E_{n+l} — дефицитом заполнения $(n+l)$ -группы уровней с данным значением $n+l$.

Подставив (4), (7) и (10) в выражения (2), (2а), (2б), получим соответственно описание зависимости между Z и $N_{n,l}$ — числом электронов, заполняющих уровни подгруппы с данным сочетанием значений двух квантовых чисел — n и l , а также описание сопряженной с ней зависимости между Z и $E_{n,l}$ — дефицитом заполнения n,l -подгруппы с данным сочетанием значений n и l .

Наконец, подставив (5), (8) и (11) в выражения (2), (2а), (2б), будем иметь описание зависимости между Z и числом N_m электронов, заполняющих в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома s -уровни со значением $n+l=m$ и все, кроме s , уровни со значением $n+l=m+1$, а также описание сопряженной с ней зависимости между Z и дефицитом заполнения « m -группы» уровней, за-

полнение которой происходит на протяжении одного периода, номер которого в системе Менделеева численно равен m .

Нетрудно убедиться в том, что данное здесь общее описание включает как частный случай зависимость между Z и N , описываемую формулой Хакала, а также зависимость между Z и E , описываемую уравнением Марсона. Этому частному случаю отвечает подстановка правой части уравнений (7) и (10) в выражение (2а).

Обобщенное представление о дефиците заполнения может быть распространено и на такие совокупности квантовых уровней, заполнение которых с увеличением Z происходит не непрерывно, а несколькими ступенями, как это имеет место, например, при заполнении группы уровней с данным значением главного квантового числа n . Здесь зависимость N_n и E_n от Z носит, в общем случае, многоступенчатый характер. Для математического описания этой многоступенчатой зависимости надо знать кроме нулевого граничного значения 0Z_n и конечного граничного значения ${}_nZ$ еще и промежуточные граничные значения Z , отвечающие границам интервалов, в которых заполнение данной n -группы уровней прерывается заполнением уровней с другим значением n .

Промежуточные граничные значения n , кроме величины n , зависят еще от параметра, который мы будем обозначать буквой x , — порядкового номера подгруппы в пределах группы с данным n . Приведем здесь выражения для всех граничных значений Z и для N_n (макс), необходимые для описания указанной выше зависимости.

1. Нулевое граничное значение 0Z_n

$${}^0Z_n = \frac{1}{6}(n+1)^3 + (n+1)\left(\frac{1}{2}\sin^2\frac{1}{2}\pi n - \frac{1}{6}\right) - 2. \quad (13)$$

2. Конечное граничное значение ${}_nZ$

$${}_nZ = \frac{1}{6}(2n-1)^3 + \frac{11}{6}(2n-1). \quad (14)$$

3. Промежуточное граничное значение ${}^0Z_{n,x}$

$$\begin{aligned} {}^0Z_{n,x} = & \frac{1}{6}(n+x)^3 + \\ & + (n+x)\left[\frac{1}{2}\cos^2\frac{1}{2}\pi(n+x) - \frac{1}{6}\right] - 2x^2. \end{aligned} \quad (15)$$

4. Промежуточное граничное значение ${}_{n,x}Z$

$${}_{n,x}Z = \frac{1}{6}(n+x)^3 + (n+x) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n+x) - \frac{1}{6} \right] - 2(x-1)^2. \quad (16)$$

5. Число нетождественных квантовых состояний в пределах n -группы

$$N_n(\text{макс}) = 2n^2. \quad (17)$$

Пользуясь этими выражениями, многоступенчатую сопряженную зависимость N_n от Z и E_n от Z можем описать так:

$$N_n = 0 \text{ и } E_n = 2n^2, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_n; \quad (18)$$

$$\left. \begin{aligned} N_n &= Z - {}^0Z_{n,x} + 2(x-1)^2 \\ E_n &= {}^0Z_{n,x} - Z + 2n^2 - 2(x-1)^2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{при } 0 < x \leqslant n \\ &\text{и если } {}^0Z_{n,x} \leqslant Z \leqslant {}_{n,x}Z; \end{aligned} \quad (18a)$$

$$\left. \begin{aligned} N_n &= 2x^2 \\ E_n &= 2n^2 - 2x^2 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{при } 0 < x < n \\ &\text{и если } {}_{n,x}Z \leqslant Z \leqslant {}^0Z_{n,(x+1)}; \end{aligned} \quad (18б)$$

$$N_n = 2n^2 \text{ и } E_n = 0, \text{ если } Z \geqslant {}_{n,x}Z. \quad (18в)$$

Входящая в выражение (18б) величина ${}^0Z_{n,x+1}$ представляет собой промежуточное граничное значение, которое может быть получено из уравнения (15) подстановкой $x+1$ вместо x .

Выводы

1. Дано общее математическое описание зависимости E_a от Z , сопряженной с зависимостью N_a от Z , где E_a — дефицит заполнения некоторой конечной совокупности квантовых уровней с данным a и N_a — число электронов, уже заполняющих уровни этой совокупности в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома.

2. Показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп могут быть определены теорети-

чески входящие в это описание граничные значения Z для случаев, когда a обозначает: 1) сумму главного и орбитального квантовых чисел, или 2) сочетание значений этих двух квантовых чисел, или 3) некоторую функцию главного и орбитального квантовых чисел, равную $n + l$, если $l = 0$, и равную $n + l - 1$, если $l > 0$.

3. На той же основе дано описание многоступенчатой зависимости E_n от Z , где E_n — дефицит заполнения группы уровней с данным значением главного квантового числа.

ДОПОЛНЕНИЕ К СИСТЕМЕ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ЭЛЕКТРОННУЮ КОНФИГУРАЦИЮ АТОМА [133]

В соответствии с представлением о распределении атомных электронов по квантовым уровням электронные конфигурации атомов характеризуются числом N электронов, заполняющих в электронной оболочке атома определенные совокупности уровней. В зависимости от того, какие именно совокупности квантовых уровней имеются в виду, обозначение величины N снабжается соответствующим индексом; так, число электронов с данным значением орбитального квантового числа l обозначают N_l , число электронов, заполняющих уровни с данным значением главного квантового числа, N_n и т. п. В табл. 1 перечислены совокупности уровней, для которых на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп была сформулирована зависимость между Z и N у нормальных атомов [104, 107, 109]. В этой же таблице приведены обозначения соответствующих величин с индексом при N . Все они вместе взятые (N_{n+l} , $N_{n,l}$, N_n , N_l , N_r и N_m) составляют некоторую систему величин, характеризующих распределение атомных электронов.

Сравнительно недавно Марсон [139] ввел другую величину (обозначенную им буквой E), которая тесно связана с N , но имеет по существу противоположный физический смысл. А именно, если N — число электронов, *заполняющих* в электронной оболочке атома уровни той или иной их совокупности, то E , по Марсону, обозначает число электронов, *недостающих* до заполнения всех уровней такой совокупности.

Таблица 1

Совокупности квантовых уровней, для которых на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп сформулирована зависимость между Z и N

Совокупность квантовых уровней	Название группы или подгруппы	Обозначение числа электронов, заполняющих уровни данной совокупности	Обозначение максималного числа электронов в группе или подгруппе
С данным значением суммы $n+l$	$n+l$ -группа	N_{n+l}	N_{n+l} (макс)
С данным сочетанием значений n и l	n, l -подгруппа	$N_{n, l}$	$N_{n, l}$ (макс)
С данным значением главного квантового числа n	n -группа	N_n	N_n (макс)
С данным значением орбитального квантового числа l	—	N_l	—
С данным значением радиального квантового числа n_r	—	N_r или N_{n_r}	—
Совокупность, включающая s -подгруппу $(n+l)$ -группы со значением $n+l=m$ и все, кроме s , подгруппы $(n+l)$ -группы со значением $n+l=m+1$	m -группа*	N_m	N_m (макс)

* Эта группа уровней заполняется электронами в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов на протяжении одного периода, номер которого в системе Д. И. Менделеева численно равен значению « m ».

Введение в рассмотрение понятия о величине E , которую можно назвать *дефицитом заполнения* подгруппы (или группы) уровней, позволяет дополнить общую систему величин, характеризующих электронную конфигурацию атома, и несколько расширить рамки исследования закономерностей, отражающих взаимосвязь между строением электронной оболочки атомов и периодической системой Д. И. Менделеева.

Зависимость между E и Z Марсон выражает уравнением:

$$Z = \left(\frac{n+l+2}{3} \right) + \frac{1}{2} (n+l+1) f(n+l) - 2l^2 - E, \quad (1)$$

где

$$f(n+l) = \frac{1}{2} [1 - (-1)^{n+l}]$$

или

$$f(n+l) = \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n+l+1). \quad (2)$$

Существует далеко идущая аналогия между этим уравнением Марсона и формулой Хакала [47], описывающей следующим образом зависимость между N и Z :

$$Z = \frac{1}{6} (n+l)(n+l+1)(n+l+2) + \\ + \frac{1}{4} (n+l+1) [1 - (-1)^{n+l}] - 2(l+1)^2 + N. \quad (3)$$

В самом деле, нетрудно показать, что если принять для данного случая

$$N = 2(2l+1) - E \quad (4)$$

и подставить это выражение для N в уравнение (3), то формула Хакала преобразовывается в уравнение, тождественное (1). Смысл этого преобразования станет ясным, если учесть, к какой именно совокупности квантовых уровней относятся величины N и E в уравнениях (1) и (3). Хотя они и приводятся в этих уравнениях без индексов, указывающих способ группировки уровней, в действительности они отвечают здесь вполне определенному частному случаю такой группировки: под N в уравнении (3) подразумевается число электронов, заполняющих уровни подгруппы, которая в табл. 1 названа n, l -подгруппой, а под E в уравнении (1) — число электронов, недостающих до заполнения всех уровней данной n, l -подгруппы. Так как максимально возможное число электронов, заполняющих уровни одной n, l -подгруппы, равно $2(2l+1)$, то отсюда и вытекает соотношение (4), позволяющее перейти от формулы (3) к формуле (1).

К сказанному надо добавить, что N в формуле Хакала и E у Марсона относятся не к n, l -подгруппе вообще, а для каждого Z лишь к одной из n, l -подгрупп, а именно — к подгруппе, заполнение которой происходит на том участке

периодической системы, которому принадлежит данный элемент*.

Другими словами, описание зависимости между N и Z по формуле (3) и между E и Z по формуле (1) ограничивается при заданных n и l лишь тем интервалом значений Z , в пределах которого заполняется данная n, l -подгруппа, а в данном интервале значений Z это описание относится лишь к этой единственной n, l -подгруппе.

Обобщение понятия о числе N электронов, заполняющих в электронной оболочке атома вообще некоторую совокупность уровней (с данным значением одного из квантовых чисел, или с заданным сочетанием значений двух квантовых чисел, или с данным значением некоторой их функции), приводит к системе величин, перечисленных в табл. 1, и к общему на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп решению задачи о распределении атомных электронов как функции Z [104, 107, 109].

В настоящей работе будет показано, что аналогичное же обобщение можно распространить и на дефицит заполнения E , рассматривая его не только по отношению к n, l -подгруппе, но и по отношению к любой конечной совокупности квантовых уровней, такой, как $(n + l)$ -группа, n -группа и некоторые другие конечные совокупности уровней.

Предложенный автором способ рационального описания *ступенчатых* зависимостей между Z и N_{n+l} , между Z и N_l , между Z и N_n и т. д. дает возможность для любого заданного значения Z найти соответствующие значения N_{n+l} , N_l , N_n и т. д. при любых значениях n и l , а не только для той единственной n, l -подгруппы, которая заполняется последней в данном интервале значений Z . Из дальнейшего изложения будет видно, что аналогичный способ более общего описания может быть применен и для рационального математического выражения зависимости между Z и E_{n+l} , между Z и $E_{n,l}$ и т. д., где индексом при E указывается, по отношению к какой группе или подгруппе уровней рассматривается в каждом отдельном случае дефицит заполнения E .

* Определение величины E , данное Марсоном (« E — is the number of missing electrons required for the completion of the sub-shell in which the given element occurs»), не отличается строгостью выражения (в последней части приведенной фразы), но смысл его не вызывает сомнений; здесь речь идет именно об n, l -подгруппе уровней, заполнение которой происходит в рассматриваемом интервале значений Z .

Приведем сначала в качестве примера вывод непосредственно вытекающего из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп решения задачи о зависимости между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с данным значением $n + l$.

Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп гласит, что с увеличением атомного номера элемента электроны заполняют квантовые уровни последовательно — от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением этой суммы, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с большим l и меньшим n к подгруппам с меньшим l и большим n . Для описания зависимости между Z и N_{n+l} достаточно принять во внимание первую часть этого правила, согласно которому заполнение уровней с данным значением $n + l = y$ должно начинаться не раньше, чем все уровни со значениями $n + l < y$ будут заполнены.

Пусть $K(y)$ — число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l < y$. Тогда при всех значениях $Z \leq K(y)$ величина N_{n+l} должна оставаться равной нулю. С другой стороны, при любых значениях $Z \geq K(y + 1)$ все уровни с $n + l = y$ должны быть заполнены и величина N_{n+l} должна быть равна своему максимально возможному значению, которое мы будем обозначать $N_{n+l}(\text{макс})$. В пределах же от $Z = K(y)$ до $Z = K(y + 1)$ должно происходить заполнение уровней с данным $n + l = y$, а число N_{n+l} возрастать от нуля при $Z = K(y)$ до $N_{n+l}(\text{макс})$ при $Z = K(y + 1)$. Отсюда следует, что

$$N_{n+l} = 0, \text{ если } Z \leq K(n + l); \quad (5)$$

$$N_{n+l} = Z - K(n + l), \text{ если } K(n + l) \leq Z \leq K(n + l + 1); \quad (5a)$$

$$N_{n+l} = N_{n+l}(\text{макс}), \text{ если } Z \geq K(n + l + 1). \quad (5b)$$

Входящие в это описание $K(n + l)$, $K(n + l + 1)$ и $N_{n+l}(\text{макс})$ могут быть выражены в виде явных функций от $n + l$. Согласно определению $K(y)$ есть число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими чем y . Как было показано ранее [102, 109],

$$K(y) = \frac{1}{6} y^3 + \delta;$$

$$\delta = \begin{cases} -\frac{1}{6} y, & \text{если } y \text{ нечетно,} \\ +\frac{1}{3} y, & \text{если } y \text{ четно.} \end{cases} \quad (6)$$

Заметим, что это выражение для $K(y)$ является не эмпирической формулой, а чисто теоретическим следствием определения оператора K и общих положений квантовой механики. Пользуясь, аналогично тому как это делает Марсон, тригонометрической функцией, можем вместо выражения (6) написать *:

$$K(y) = \frac{1}{6} y^3 + y \left(\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right). \quad (7)$$

Подставляя вместо y , соответственно $n + l$ или $n + l + 1$, имеем:

$$K(n+l) = \frac{1}{6} (n+l)^3 + (n+l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right] \quad (8)$$

и

$$K(n+l+1) = \frac{1}{6} (n+l+1)^3 + (n+l+1) \times \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right]. \quad (9)$$

Величина $N_{n+l}(\text{макс})$ есть максимальное число электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули уровни одной $(n+l)$ -групп, или, другими словами, число нетождественных квантовых состояний с данным значением $n+l$. Ранее было показано [12, 15], что

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \begin{cases} \frac{1}{2} (n+l+1)^2, & \text{если } n+l \text{ нечетно,} \\ \frac{1}{2} (n+l)^2, & \text{если } n+l \text{ четно} \end{cases} \quad (10)$$

* Этот способ выражения $K(y)$ был предложен С. П. Целищевым (см. [109]).

или, что то же,

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \frac{1}{2} \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2. \quad (11)$$

Таким образом, входящие в описание (5), (5а) и (5б) величины $K(n+l)$, $K(n+l+1)$ и $N_{n+l}(\text{макс})$ полностью определены как функции $n+l$, а соответственно и значения N_{n+l} как функция двух переменных — $(n+l)$ и Z .

Рассмотрим теперь возможность введения понятия о дефиците заполнения $(n+l)$ -группы как о числе E_{n+l} свободных, не занятых электронами уровней с данным значением $n+l$.

Так как заполнение $(n+l)$ -групп происходит последовательно — от групп с меньшим значением $n+l$ к группам с большим значением $n+l$, то число свободных, незанятых уровней с данным значением $n+l$ должно быть равно числу электронов, недостающих до заполнения уровней $(n+l)$ -группы с этим значением $n+l$. Отсюда следует, что величину E_{n+l} можно определить как разность между максимальным количеством электронов, могущих занять уровни с данным значением $n+l$, и количеством электронов, уже заполняющих такие уровни, или

$$E_{n+l} = N_{n+l}(\text{макс}) - N_{n+l}. \quad (12)$$

Это соотношение позволяет путем несложного преобразования перейти от описания зависимости между Z и N_{n+l} к аналогичному же описанию зависимости между Z и E_{n+l} . Подставляя в уравнение (12) соответствующие выражения (5), (5а), (5б) для N_{n+l} и принимая во внимание, что

$$K(n+l+1) = K(n+l) + N_{n+l}(\text{макс}) \quad (13)$$

получим

$$E_{n+l} = N_{n+l}(\text{макс}), \text{ если } Z \leq K(n+l); \quad (14)$$

$$E_{n+l} = K(n+l+1) - Z, \text{ если } K(n+l) \leq Z \leq K(n+l+1); \quad (14а)$$

$$E_{n+l} = 0, \text{ если } Z \geq K(n+l+1). \quad (14б)$$

Эта зависимость E_{n+l} от Z является, так же как и зависимость между Z и N_{n+l} , *ступенчатой*. В той области значений Z , где заполнение уровней данной $(n+l)$ -группы еще не начато, величина дефицита заполнения этой $(n+l)$ -группы равна максимальному числу электронов, могущих за-

нять уровни с данным значением $n + l$, а в области, где все эти уровни уже заполнены электронами, дефицит заполнения данной $(n + l)$ -группы равен нулю. В промежутке между соответствующими граничными значениями Z лежит область, где происходит заполнение уровней данной $(n + l)$ -группы и где по мере этого заполнения величина E_{n+l} убывает с увеличением Z .

Описание ступенчатой зависимости между Z и числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни n , l -подгруппы с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l , вытекающее, как это показано ранее [104, 107], из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, имеет вид

$$N_{n,l}=0, \text{ если } Z \leq K(n+l+1) - 2(l+1)^2; \quad (15)$$

$$N_{n,l}=Z - K(n+l+1) + 2(l+1)^2, \text{ если } K(n+l+1) - 2(l+1)^2 \leq Z \leq K(n+l+1) - 2l^2; \quad (15a)$$

$$N_{n,l}=2(2l+1), \text{ если } Z \geq K(n+l+1) - 2l^2. \quad (15b)$$

Входящее в это общее описание ступенчатой зависимости между Z и $N_{n,l}$ выражение (15a) эквивалентно формуле Хакала (3), отличаясь от последней наличием индекса при N и условия, определяющего границы того интервала значений Z , в пределах которого происходит заполнение уровней данной n , l -подгруппы. Кроме того, в уравнении Хакала Z является функцией, а N , l и n аргументами, тогда как в выражениях (15), (15a) и (15b) роль аргументов принадлежит Z , l и n , а роль функции — $N_{n,l}$.

Обозначим теперь через $E_{n,l}$ дефицит заполнения n , l -подгруппы с данным сочетанием значений двух квантовых чисел (n и l). Так как число нетождественных квантовых состояний в пределах одной n , l -подгруппы $N_{n,l}$ (макс) = $= 2(2l + 1)$, то число $E_{n,l}$ свободных, не занятых электронами уровней n , l -подгруппы должно быть равно

$$E_{n,l} = 2(2l + 1) - N_{n,l}, \quad (16)$$

что совпадает с уравнением (4), ибо, как уже сказано, N в формуле Хакала и E в уравнении Марсона относятся к тому частному случаю, когда рассматривается зависимость между Z и числом электронов, заполняющих уровни опре-

деленной (для каждого данного интервала значений Z) n , l -подгруппы, или же между Z и числом электронов, недостающих до заполнения той же n , l -подгруппы. Этому частному случаю и отвечают обозначения $N_{n,l}$ и $E_{n,l}$ в формуле (16) и ограничивающее условие для Z в выражении (15а).

Подставляя в уравнение (16) соответствующие выражения (15), (15а) и (15б) для $N_{n,l}$, получаем следующее описание ступенчатой зависимости $E_{n,l}$ от Z , охватывающее любые значения Z , а для каждого Z — любое сочетание значений n и l :

$$E_{n,l} = 2(2l+1), \text{ если } Z \leq K(n+l+1) - 2(l+1)^2; \quad (17)$$

$$E_{n,l} = K(n+l+1) - 2l^2 - Z, \text{ если } K(n+l+1) - 2(l+1)^2 \leq Z \leq K(n+l+1) - 2l^2; \quad (17a)$$

$$E_{n,l} = 0, \text{ если } Z \geq K(n+l+1) - 2l^2. \quad (17б)$$

Выражение (17а) эквивалентно уравнению Марсона опять-таки с той разницей, что здесь Z выполняет роль аргумента, а $E_{n,l}$ — роль функции. Индекс при E в выражении (17а) и условие, определяющее интервал значений Z , заменяют трудно поддающееся переводу указание Марсона в тексте о подгруппе, к которой относится данный элемент (см. примечание на стр. 277).

Такое математическое выражение зависимости между Z и величинами, характеризующими электронные конфигурации атомов (как $N_{n,l}$, $E_{n,l}$, N_{n+l} , E_{n+l} и т. п.), когда Z является аргументом, а N или E — функцией, имеет некоторые преимущества по сравнению с формулами Хакала и Марсона, где роль функции принадлежит Z . Дело в том, что любому значению Z всегда отвечает совокупность *вполне определенных конкретных значений* $N_{n,l}$, N_{n+l} , $E_{n,l}$ и т. д., тогда как некоторым значениям $N_{n,l}$, N_{n+l} , $E_{n,l}$ и других аналогичных величин отвечает не одно какое-либо Z , а целая область значений Z , границы которой могут быть определены тем или другим неравенством. Однако мы все же можем так преобразовать выражения (15)—(15б) и (17)—(17б), чтобы Z было функцией. Для этого граничные условия, определяющие переломные пункты ступенчатой зависимости Z от N или Z от E , должны быть выражены не в виде граничных значений Z , а в виде граничных значений N или E . При таком преобразовании некоторые выражения можно объ-

единить, и общее описание зависимости Z от $N_{n,l}$ или от $E_{n,l}$ может быть тогда дано в следующей форме:

$$Z \leq K(n+l+1) - 2(l+1)^2, \text{ если } N_{n,l}=0 \text{ и } E_{n,l}=2(2l+1); \quad (18)$$

$$Z = K(n+l+1) - 2(l+1)^2 + N_{n,l}, \text{ если } 0 < N_{n,l} < 2(2l+1), \quad (18a)$$

или

$$Z = K(n+l+1) - 2l^2 - E_{n,l}, \text{ если } 0 < E_{n,l} < 2(2l+1); \quad (18a')$$

$$Z \geq K(n+l+1) - 2l^2, \text{ если } N_{n,l}=2(2l+1) \text{ и } E_{n,l}=0. \quad (18б)$$

Здесь формулам Хакала и Марсона отвечают выражения (18a) и (18a') с соответствующими граничными условиями для интервала значений $N_{n,l}$ или $E_{n,l}$. Эти условия $[0 < N_{n,l} < 2(2l+1) \text{ или } 0 < E_{n,l} < 2(2l+1)]$ вместе с индексом при N и E заменяют оговорку Хакала о подгруппе уровней, заполняющейся последней в данном интервале значений Z , и соответствующую оговорку о подгруппе, к которой принадлежит данный элемент, у Марсона.

Аналогичному преобразованию могут быть подвергнуты выражения (5) — (5б), описывающие зависимость между Z и N_{n+l} , и выражения (14) — (14б), описывающие соответственно зависимость между Z и E_{n+l} :

$$Z \leq K(n+l), \text{ если } N_{n+l}=0 \text{ и } E_{n+l}=N_{n+l}(\text{макс}); \quad (19)$$

$$Z = K(n+l) + N_{n+l}, \text{ если } 0 < N_{n+l} < N_{n+l}(\text{макс}) \quad (19a)$$

или

$$Z = K(n+l+1) - E_{n+l}, \text{ если } 0 < E_{n+l} < N_{n+l}(\text{макс}); \quad (19a')$$

$$Z \geq K(n+l+1), \text{ если } N_{n+l}=N_{n+l}(\text{макс}) \text{ и } E_{n+l}=0. \quad (19б)$$

Понятие о величине дефицита заполнения E , как было отмечено выше, может быть распространено на любую конечную совокупность уровней. Кроме n, l -подгрупп и $(n+l)$ -групп, такими конечными совокупностями являются n -группы и совокупности уровней, заполняемых электронами

на протяжении периода системы Д. И. Менделеева (см. табл. 1 и примечание к ней).

Пусть E_n — число свободных, не занятых электронами уровней данной n -группы и E_m — число не занятых электронами уровней, принадлежащих к совокупности, включающей s -подгруппу со значением $n + l = m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = m + 1$.

Переход от выражений, описывающих зависимость между Z и N_n и между Z и N_m [104, 109], к зависимости между Z и E_n и между Z и E_m осуществляется аналогично тому, как это было показано выше для E_{n+l} и $E_{n,l}$. Не останавливаясь подробно на этом переходе, приведем здесь лишь соответствующие условия преобразования и конечный вид зависимости между Z и N_m и между Z и N_n . Для дефицита заполнения n -группы имеем:

$$E_n = 2n^2 - N_n, \quad (20)$$

где $2n^2$ — число нетождественных квантовых состояний в пределах группы с данным значением главного квантового числа, равное N_n (макс). Для совокупности уровней с данным значением m соответственно можем написать:

$$E = N_m (\text{макс}) - N_m; \quad (21)$$

$$N_m (\text{макс}) = \begin{cases} \frac{1}{2} (m + 1)^2, & \text{если } m \text{ нечетно,} \\ \frac{1}{2} (m + 2)^2, & \text{если } m \text{ четно} \end{cases} \quad (22)$$

или

$$N_m (\text{макс}) = \frac{1}{2} \left(m + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2. \quad (23)$$

Зависимость E_m от Z является одноступенчатой и описывается так:

$$E_m = N_m (\text{макс}), \text{ если } Z \leq K(m + 1) - 2; \quad (24)$$

$$E_m = K(m + 2) - 2 - Z, \text{ если } K(m + 1) - 2 < Z \leq K(m + 2) - 2; \quad (24a)$$

$$E_m = 0, \text{ если } Z \geq K(m + 2) - 2. \quad (24b)$$

Несколько сложнее описывается зависимость между Z и E_n , так как в общем виде она является многоступенчатой.

Поэтому здесь вводится дополнительный параметр $x_n = 1, 2, 3$ и т. д. Ранее [104, 107] было показано, что зависимость между Z и N_n , вытекающая из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, имеет вид

$$N_n = 0, \text{ если } Z \leq K(n + 1) - 2; \quad (25)$$

$$N_n = 2x_n^2 + 2(x_n - 1)^2 + Z - K(n + x_n) \\ \text{при } 0 < x_n \leq n \text{ и если } K(n + x_n) - \\ - 2x_n^2 \leq Z \leq K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2; \quad (25a)$$

$$N_n = 2x_n^2 \text{ при } 0 < x_n < n \text{ и если } K(n + x_n) - \\ - 2(x_n - 1)^2 \leq Z \leq K(n + x_n + 1) - 2(x_n + 1)^2; \quad (25б)$$

$$N_n = 2n^2, \text{ если } Z \geq K(2n) - 2(n - 1)^2. \quad (25в)$$

Подставив в уравнение (20) выражения для N_n по (25) — (25в), получим

$$E_n = 2n^2, \text{ если } Z \leq K(n + 1) - 2; \quad (26)$$

$$E_n = K(n + x_n) + 2n^2 - 2x_n^2 - 2(x_n - 1)^2 - Z \\ \text{при } 0 < x_n \leq n \text{ и если } K(n + x_n) - \\ - 2x_n^2 \leq Z \leq K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2; \quad (26a)$$

$$E_n = 2n^2 - 2x_n^2 \text{ при } 0 < x_n < n \text{ и если } \\ K(n + x_n) - 2(x_n - 1)^2 \leq Z \leq K(n + x_n + 1) - \\ - 2(x_n + 1)^2; \quad (26б)$$

$$E_n = 0, \text{ если } Z \geq K(2n) - 2(n - 1)^2. \quad (26в)$$

Многоступенчатая зависимость E_n от Z , кроме двух граничных областей Z , в которых E_n остается или равным $2n^2$ (когда заполнение уровней данной n -группы еще не начато), или равным нулю (когда все уровни данной n -группы заполнены), может иметь еще и промежуточные области значений Z , когда E_n остается постоянным (равным $2n^2 - 2x_n^2$). Эти промежуточные области описываются выражением (26б) и отвечают тому случаю, когда заполнение уровней данной n -группы прерывается (до своего завершения) и начинается заполнение уровней, принадлежащих к другой n -группе.

В связи с этой особенностью многоступенчатой зависимости E_n от Z , отличающей ее от рассмотренных выше одноступенчатых зависимостей между Z и такими величинами, как $E_{n,l}$, E_{n+l} и E_m , необходимо обратить внимание на следующее. В случае таких конечных совокупностей, как $(n+l)$ -группы, n , l -подгруппы и m -группы, понятие о величинах E_{n+l} , $E_{n,l}$ и E_m как о числе свободных, не занятых электронами уровней с данным значением $n+l$, или с данным сочетанием значений n и l , или с данным значением m , не вступает в противоречие с определением E_{n+l} , $E_{n,l}$ и E_m как числа электронов, недостающих до заполнения данной $(n+l)$ -группы или данной n , l -подгруппы и т. п. Так как зависимость E от Z во всех этих случаях одноступенчатая, то число электронов, недостающих до окончания заполнения всех тех уровней, которые должны быть дополнительно заполнены (при соответствующем увеличении Z) в электронной оболочке нормальных атомов для завершения заполнения данной группы или подгруппы, совпадает с числом свободных, не занятых электронами квантовых уровней этой группы или подгруппы. В случае же многоступенчатой зависимости между Z и N_n заполнение всех подгрупп, принадлежащих к одной n -группе, не всегда происходит подряд, а иногда чередуется с заполнением уровней, принадлежащих к другой n -группе. В связи с этим понятие о числе электронов, недостающих до заполнения всех уровней данной n -группы, теряет определенность. Число электронов, недостающих до окончания заполнения *всех тех уровней*, которые в электронной оболочке нормальных атомов должны быть заполнены при соответствующем увеличении Z до окончания заполнения уровней данной n -группы, оказывается в ряде случаев намного большим того числа электронов, которые при таком увеличении Z заполняют уровни *собственно данной n -группы*. Отсюда становится ясным, что гораздо более общим и более строгим является определение величины E_n как числа свободных, не занятых электронами уровней с данным значением n . Именно этому представлению о величине E_n удовлетворяет условие, выраженное уравнением (20), связывающим величины N_n и E_n и позволяющим формулировать зависимость между Z и E_n у нормальных атомов на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп.

Эту трактовку понятия о величине E_n можно обобщить, приняв ее также и по отношению к другим случаям группировки квантовых уровней. Пусть индекс a обозначает в об-

щем виде одно из квантовых чисел или определенное сочетание двух квантовых чисел либо некоторую их функцию. Тогда E_a можно определить как число свободных, не занятых электронами квантовых состояний (уровней) с данным a или

$$E_a = N_a (\text{макс}) - N_a, \quad (27)$$

где N_a — число электронов в атоме, заполняющих уровни с данным a , и $N_a (\text{макс})$ — максимальное число электронов, могущих занять в атоме без нарушения запрета Паули уровни с данным a , равное числу нетождественных квантовых состояний с данным a .

В табл. 2 перечислены величины N_a и E_a , зависимость которых от Z для нормальных атомов сформулирована на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. В этой же таблице приведены выражения для $N_a (\text{макс})$, входящие в уравнение (27), связывающее между собой величины N_a и E_a .

Т а б л и ц а 2

Выражения для $N_a (\text{макс})$ и система величин N_a и E_a , зависимость которых от Z (для нормальных атомов) сформулирована на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп

Группировка уровней	$N_a (\text{макс})$	N_a	E_a
$(n+l)$ -группы	$N_{n+l} (\text{макс}) = \frac{1}{2} \left[n+l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) \right]^2$	N_{n+l}	E_{n+l}
n, l -подгруппы	$N_{n, l} (\text{макс}) = 2(2l+1)$	$N_{n, l}$	$E_{n, l}$
n -группы	$N_n (\text{макс}) = 2n^2$	N_n	E_n
m -группы*	$N_m (\text{макс}) = \frac{1}{2} \left(m+1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2$	N_m	E_m
Уровни с данным значением l	—	N_l	—
Уровни с данным значением n_r	—	N_r (или N_{n_r})	—

* m -Группа включает s -подгруппу со значением $n+l=m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n+l=m+1$ (см. примечание к табл. 1 на стр. 275),

Так как совокупности уровней с данным значением l и совокупности уровней с данным значением n , не являются конечными, то понятие о величине дефицита заполнения, равно как и о величине N_a (макс), к этим совокупностям неприменимо.

В предыдущей работе [109] была дана характеристика степени совпадения значений N_a , вычисленных по уравнениям типа (5)—(5б), (15), (15а) и т. п., с эмпирическими значениями N_a для всех случаев группировки уровней, приведенных в табл. 1 и 2. Было показано, что совпадение вычисленных и эмпирических значений N_a весьма удовлетворительно. Лучше всего совпадают вычисленные и эмпирические значения N_m : нет ни одного случая, когда бы это совпадение не было полным. Встречающиеся расхождения между вычисленными и эмпирическими значениями N_l , N_n , N_r , $N_{n,l}$ и N_{n+l} крайне немногочисленны и невелики по размерам.

Из равенства (27) следует, что случаи расхождения между эмпирическими и вычисленными значениями E_a должны совпадать с аналогичными же случаями расхождения между эмпирическими и вычисленными значениями N_a . Размеры этих расхождений для E_a и N_a также должны быть одинаковы. Следовательно, степень приближения к действительности приведенного в настоящей работе описания зависимости между Z и E_a , в основу которого положено правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, является вполне удовлетворительной; для зависимости же между Z и E_m нет ни одного случая расхождения между эмпирическим значением E_m и вычисленным в соответствии с описанием (24)—(24б). Во всех возможных случаях сопоставления вычисленные значения E_m полностью совпадают с эмпирическими.

Выводы

1. Дано обобщение понятия о величине дефицита заполнения E_a как о числе свободных, не занятых электронами неотожественных квантовых состояний (уровней) в пределах некоторой конечной совокупности (группы или подгруппы) уровней с данным a , где индекс a обозначает способ группировки уровней.

2. Показано, что понятие о дефиците заполнения может быть распространено, кроме n, l -подгруппы, также на $(n + l)$ -группы, n -группы и совокупности квантовых уровней.

ней, заполняемых электронами в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов на протяжении периода системы Д. И. Менделеева; эта последняя совокупность уровней, которую можно условно назвать m -группой, включает s -подгруппу со значением $n + l = m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = m + 1$, где m — номер того периода в системе Д. И. Менделеева, в котором происходит заполнение уровней данной m -группы.

3. Введена система обозначений (E_{n+l} , $E_{n,l}$, E_n , E_m) для величины дефицита заполнения $(n + l)$ -группы, n , l -подгруппы, n -группы и m -группы. Эти величины представляют собой некоторое дополнение к общей системе величин, характеризующих электронную конфигурацию атома.

4. Показано, что на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп может быть дано рациональное решение задачи о математическом выражении ступенчатой зависимости между Z и E_{n+l} , между Z и $E_{n,l}$, между Z и E_n и между Z и E_m у нейтральных невозбужденных атомов.

5. Полученное математическое описание зависимостей, перечисленных в п. 4, дает весьма удовлетворительное совпадение вычисленных значений E_{n+l} , $E_{n,l}$, E_n и E_m с эмпирическими.

6. Показано, что описание зависимости между N и Z , данное Хакала, и описание зависимости между E и Z по Марсону представляют частный случай рационального, на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, решения более общей задачи о зависимости между Z и N_a и между Z и E_a . Введение индексов при N и E и ограничивающих условий, связанных со *ступенчатым* характером указанных зависимостей, устраняет при этом более общем способе решения задачи необходимость словесных оговорок о том, к какому частному случаю относится рассматриваемая зависимость.

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ТИПА ЭЛЕКТРОННОЙ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ [140]

Вопрос о типе электронной конфигурации атомов тесно связан с основными представлениями теории периодической системы Д. И. Менделеева, ибо периодичность изменения химических и некоторых физических (например, относящихся к атомным спектрам) свойств элементов обусловлена повторением электронных конфигураций одного и того же типа

у элементов-аналогов. Однако до сих пор оставался открытым вопрос о существовании какой-либо одной поддающейся строгому физическому определению величины, значения которой на всем протяжении периодической системы находились бы в однозначном соответствии с типом электронной конфигурации атомов. Мы имеем в виду такую величину, которая, будучи функцией распределения электронов в основном состоянии атомов, принимала бы одинаковые значения у элементов, являющихся электронными аналогами.

Если отойти от схемы так называемой идеальной системы элементов [78, 63], в основе которой лежит представление о том, что нормальная очередность заполнения электронных уровней атомов отвечает последовательному заполнению слоев электронной оболочки — от меньшего значения главного квантового числа n к большему, то тип электронной конфигурации можно было бы связать с такой величиной, как число электронов внешнего слоя или, другими словами, с числом электронов, заполняющих уровни с максимальным для атомов данного элемента значением n . Но в реальной периодической системе число электронов внешнего слоя в указанном понимании этого термина не представляет собой величины, способной однозначно характеризовать тип электронной конфигурации атомов. Это обстоятельство обусловлено тем, что с увеличением Z фактическая последовательность заполнения электронных уровней атомов не отвечает идеальной системе, а подчиняется в действительности другой закономерности, которая вскрывается при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел и выражается правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12, 15].

На основе этого правила ранее было получено решение ряда задач, относящихся к анализу зависимости между Z и распределением атомных электронов [20, 25, 83, 104, 107, 109]. Настоящее сообщение имеет целью показать, что при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел можно дать определение некоторой величины, находящейся в однозначном соответствии с типом электронной конфигурации нейтральных невозбужденных атомов у элементов-аналогов на всем протяжении периодической системы, и что на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп может быть дано рациональное выражение периодической зависимости этой величины от Z .

Воспользуемся следующими обозначениями. Пусть N_{n+l} — число электронов, заполняющих в атоме уровни с заданным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, и E_{n+l} — число свободных, не занятых электронами квантовых состояний с тем же значением $n + l$; будем называть E_{n+l} дефицитом заполнения $(n + l)$ -группы [133, 134]. Условимся далее обозначать $\mathcal{E}_{n+l}$ дефицит заполнения только тех $(n + l)$ -групп, которые уже начаты заполнением, или

$$\mathcal{E}_{n+l} = E_{n+l}, \text{ если } N_{n+l} > 0. \quad (1)$$

Введем теперь обозначение $\mathcal{E}_k$ для величины суммарного дефицита заполнения всех начатых заполнением $(n + l)$ -групп, т. е.

$$\mathcal{E}_k = \sum \mathcal{E}_{n+l}, \quad (2)$$

где суммирование производится по тем значениям $n + l$, для которых, согласно условию (1), $N_{n+l} > 0$. Величину $\mathcal{E}_k$ назовем конфигурационным индексом электронной структуры нормальных атомов, или просто *конфигурационным индексом*. В соответствии со сказанным выше величину $\mathcal{E}_k$ можно определить как *число электронов, недостающих в атоме до заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп*. Нетрудно убедиться в том, что конфигурационный индекс $\mathcal{E}_k$ принимает одинаковые значения у элементов, являющихся электронными аналогами (см. таблицу).

Конфигурационный индекс $\mathcal{E}_k$ электронной структуры нормальных атомов

$\mathcal{E}_k$	Элементы	$\mathcal{E}_k$	Элементы	$\mathcal{E}_k$	Элементы
0	He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	11	Co, Rh, Ir	22	Dy, Cf
1	H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	12	Fe, Ru, Os	23	Tb, Bk
2	Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	13	Mn, Tc, Re	24	Gd, Cm
3	F, Cl, Br, J, At	14	Cr, Mo, W	25	Eu, Am
4	O, S, Se, Te, Po	15	V, Nb, Ta	26	Sm, Pu
5	N, P, As, Sb, Bi	16	Ti, Zr, Hf	27	Pm, Np
6	C, Si, Ge, Sn, Pb	17	Sc, Y, Lu	28	Nd, U
7	B, Al, Ga, In, Tl	18	Yb, (102)	29	Pr, Pa
8	Zn, Cd, Hg	19	Tm, Mv	30	Ce, Th
9	Cu, Ag, Au	20	Er, Fm	31	La, Ac
10	Ni, Pd, Pt	21	Ho, Es		

Согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, заполнение уровней каждой $(n + l)$ -группы завершается заполнением s -подгруппы (с образованием конфигурации s^2) и это отвечает значению $\mathcal{E}_h = 0$ для основного состояния атомов He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и Ra. Положение гелия в данном ряду оправдывается одинаковым типом конфигурации (s^2), хотя аналогия химических свойств и заставляет относить гелий в периодической системе к другой группе; это единственный случай, когда элементы с одним и тем же значением конфигурационного индекса оказываются в двух разных группах системы Менделеева*.

При переходе от каждого из только что перечисленных элементов к началу заполнения с увеличением Z уровней новой $(n + l)$ -группы у Li, B, Al, Sc, Y, La и Ac значение $\mathcal{E}_h$ возрастает скачком, причем оно тем выше, чем больше n , l -подгрупп входит в состав соответствующей новой $(n + l)$ -группы. По мере заполнения уровней каждой отдельной $(n + l)$ -группы значение $\mathcal{E}_h$ снижается и становится снова равным нулю, когда все уровни этой $(n + l)$ -группы (и всех ей предшествующих) заполнены. Математически зависимость $\mathcal{E}_h$ от Z , вытекающую из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, можно описать следующим образом. Пусть y — некоторый параметр, принимающий целочисленные значения, удовлетворяющие условию

$$\frac{1}{6} y^3 + y \left(\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) < Z \leq \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right), \quad (3)$$

тогда

$$\mathcal{E}_h = \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) - Z. \quad (4)$$

Входящий в правую часть уравнения (4) и в правую часть неравенства (3) двучлен $\frac{1}{6}(y + 1)^3 + (y + 1) \times$

* Заметим, что в некоторых вариантах таблицы элементов, особенно при стремлении полнее отразить взаимосвязь между распределением атомных электронов и положением элементов в системе, гелий помещают во вторую группу [48] или одновременно и во вторую и в нулевую группы.

$\times \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right)$ есть число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, не превышающими $n + l = y$, а аналогичный двучлен в левой части неравенства (3) есть соответственно число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, меньшими чем y [102, 107, 109]. Следует указать, что описание (3), (4) зависимости $\mathcal{E}_h$ от Z представляет собой не сочетание удачно подобранных эмпирических формул, а является теоретическим следствием данного выше определения величины $\mathcal{E}_h$, правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и запрета Паули.

Значения $\mathcal{E}_h$, вычисленные по уравнению (4) с учетом условия (3), всегда (т. е. при любом Z в пределах реальной системы элементов) полностью совпадают с эмпирическими данными о распределении электронов в основном состоянии атомов и определением величины $\mathcal{E}_h$ как суммарного дефицита заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп. Это совпадение сохраняется, несмотря на наличие случаев частичной перегруппировки электронов между d - и s - или между d - и f -подгруппами, связанной с небольшими отклонениями фактического распределения электронов у некоторых d - и f -элементов от распределения, предсказываемого общим правилом. Эти небольшие отклонения (как, например, d^5s^1 вместо d^4s^2 у хрома, $d^{10}s^1$ вместо d^9s^2 у меди, d^{10} вместо d^8s^2 у палладия или f^7d^1 вместо f^8 у гадолиния и т. п.) никогда не выходят за пределы совокупности уровней, относящихся к уже начатым заполнением $(n + l)$ -группам, и поэтому на величине $\mathcal{E}_h$ не сказываются. Таким образом, конфигурационный индекс $\mathcal{E}_h$ характеризует тип электронной конфигурации атомов в обобщенном виде, ибо определенному значению $\mathcal{E}_h$ отвечают несколько таких конкретных конфигураций, которые не всегда могут быть одинаково выражены, например, числом d - и s - или числом d - и f -электронов и поэтому не всегда соответствуют одинаковому символу основного терма. Вместе с тем встречаются случаи, когда различные значения $\mathcal{E}_h$ указывают на разный тип конфигурации, несмотря на, казалось бы, формальную аналогию. Это относится, в частности, к таким элементам, как Sc, Y, La, Lu и Ac. При обычном способе обозначения конфигурации атомов всех этих пяти элементов могут быть представлены символом d^1s^2 . Однако у Sc, Y и Lu

$\mathcal{E}_h = 17$, а у La и Ac $\mathcal{E}_h = 31$. Анализ данного случая показывает связь величины $\mathcal{E}_h$ с такими свойствами электронной оболочки атомов, которые при обычном способе описания типа конфигурации выпадают из рассмотрения.

Различие между типом конфигурации атомов Sc, Y и Lu, с одной стороны, и La и Ac, с другой, можно объяснить, приняв во внимание не только заполненные электронами уровни, но также и некоторую совокупность уровней «пустых». Как у атомов La, так и у Ac в основном состоянии ($5d6s^2$ и $6d7s^2$) среди уровней, принадлежащих к уже начатой заполнением $(n + l)$ -группе, есть пустые f -уровни ($4f$ у La и $5f$ у Ac), что и обуславливает здесь более высокое значение $\mathcal{E}_h$. У атомов же Sc, Y и Lu таких принадлежащих к уже начатой заполнением $(n + l)$ -группе пустых f -уровней нет. Это различие не является формальным, так как с ним связана возможность перехода атомов La и Ac из основного состояния d^1 в очень близкое к нему энергетически состояние f^1 , тогда как у Sc, Y и Lu такая возможность отсутствует и переход из состояния d^1 в состояние f^1 означал бы у атомов этих элементов очень сильное возбуждение.

Следовательно, определенное значение конфигурационного индекса $\mathcal{E}_h$ отражает в данном случае не только общие черты совокупности различных конкретных конфигураций одного и того же типа у элементов-аналогов, но одновременно как бы и свойства некоторой совокупности конфигураций атомов одного и того же элемента в основном и близких к основному состояниях.

В общем можно сказать, что, подобно тому как значение Z однозначно определяет принадлежность атомов к какому-либо элементу, независимо от различий массового числа, радиоактивных и других ядерных свойств изотопов одного и того же элемента, значение конфигурационного индекса $\mathcal{E}_h$ однозначно характеризует тип электронной конфигурации атомов у элементов-аналогов независимо от разнообразия конкретных конфигураций, обусловленного не только разным общим числом электронов, но иногда также и частичной перегруппировкой электронов между d - и s - или d - и f -подгруппами, не выходящей за пределы уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп. Введение понятия о конфигурационном индексе позволяет во всех этих случаях провести четкую грань между разнообразием типов конфигураций и тем или другим разнообразием конкретных конфигураций в пределах одного и того же типа.

КОНФИГУРАЦИОННЫЙ ИНДЕКС ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НОРМАЛЬНЫХ АТОМОВ [141]

В теории периодической системы элементов важная роль принадлежит величинам, сохраняющим одинаковое значение в пределах того или иного множества атомов или множества «сортов атомов». Примером в этом отношении может служить выяснение физического смысла понятия об атомном номере Z как о величине, равной числу протонов в ядре, определяющему положительный заряд ядра, а следовательно, и общее число электронов в электронной оболочке нейтрального атома.

Число протонов в ядре и равное ему общее число электронов в электронной оболочке нейтрального атома одинаково у всех атомов одного и того же элемента. Это число однозначно, без каких-либо отклонений, независимо от различий в массе атомов, радиоактивности или стабильности индивидуальных нуклидов и энергетического состояния атомов определяет принадлежность их к данному элементу и общую последовательность элементов в периодической системе. Выяснение этого обстоятельства было важным шагом в развитии теории периодической системы Д. И. Менделеева.

Однако последовательность значений Z сама по себе, без ее сопоставления с химическими (и некоторыми физическими) свойствами элементов, еще ничего не говорит о периодичности, обусловленной закономерным изменением распределения атомных электронов в электронной оболочке атомов с увеличением атомного номера и периодическим повторением электронных конфигураций одинакового типа у элементов-аналогов.

Как известно, многие из свойств элементов и характеризующих эти свойства величины изменяются с увеличением атомного номера не монотонно, а периодически. Но большинство подобного рода величин, хотя они и изменяются периодически, не находятся в однозначном соответствии с типом электронной конфигурации в том смысле, что они не принимают одинакового значения у элементов-аналогов. Таковы, например, значения потенциала ионизации, атомного объема, радиусов ионов и т. п. величин. Некоторые же из периодически изменяющихся величин (например, число неспаренных электронов в основном состоянии атома, мультиплетность основного терма и др.) дают совпадающие

значения не только у аналогов, но и у таких элементов, которые ни по типу электронной конфигурации, ни по положению в периодической системе нельзя признать аналогами. Поэтому представляет интерес вопрос о существовании такой поддающейся строгому физическому определению величины, которая, находясь в периодической зависимости от Z , принимала бы одинаковые значения у элементов, являющихся электронными аналогами.

В ранее опубликованном кратком сообщении [140] было дано определение такой величины, представляющей собой некоторую функцию от распределения электронов в основном состоянии атомов, периодически изменяющейся с увеличением Z и инвариантной в пределах совокупности элементов — аналогов, атомы которых имеют электронные конфигурации одинакового типа. Эта величина была названа конфигурационным индексом электронной структуры нормальных атомов. Согласно определению, конфигурационный индекс равен суммарному дефициту заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп в электронной оболочке нормального (т. е. нейтрального и невозбужденного) атома или, другими словами, он равен числу электронов, недостающих до заполнения в атоме всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп.

В настоящей работе излагаются основные предпосылки этого определения конфигурационного индекса; они связаны с использованием группировки электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел, введением понятий об $(n + l)$ -группе, о дефиците заполнения конечных групп и подгрупп квантовых уровней и, в частности, о дефиците заполнения $(n + l)$ -групп.

Группировка электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел

Понятие об $(n + l)$ -группе как о совокупности, включающей все состояния с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, было введено автором в связи с формулировкой общего правила, которому подчиняется на всем протяжении периодической системы последовательность заполнения квантовых уровней электронами в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов [12, 15]. Это правило, названное правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, состоит в том, что с увеличе-

нием Z заполнение квантовых уровней электронами в основном состоянии атомов происходит от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы — от подгрупп с большим l к подгруппам с меньшим l .

Кроме правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп при помощи той же группировки квантовых уровней были сформулированы и другие $(n + l)$ -правила [83, 104, 109]. Все они обусловлены существованием некоторой области атомных состояний, в пределах которой энергетическая последовательность электронных уровней оказывается в более тесной зависимости от суммы главного и орбитального квантовых чисел, чем только от значения одного главного квантового числа [17, 19, 82, 83]. Наряду с этой областью за ее пределами сохраняется преимущественная зависимость уровня энергии от главного квантового числа.

С доминирующей ролью главного квантового числа мы сталкиваемся в классическом случае со спектром атомов водорода и водородоподобных ионов, а также в области глубоких рентгеновских термов многоэлектронных атомов. Роль главного квантового числа выступает на первый план и в ряде других случаев (возбужденные состояния с очень высокими l , спектры ближайших к водороду легких элементов, а также многократно ионизированных положительно заряженных атомных ионов с числом экранирующих электронов, значительно меньшим, чем Z). Что касается $(n + l)$ -области, т. е. такой области атомных состояний, в пределах которой энергетическая последовательность электронных уровней зависит преимущественно от суммы $n + l$, то она включает основное и некоторую совокупность близких к основному возбужденных состояний нейтральных многоэлектронных атомов, при которых излучающий электрон занимает уровни с относительно невысокими значениями орбитального квантового числа (не превышающими более чем на единицу максимального значения l уровней, заполненных электронами в оболочке атомного остатка).

Несмотря на эту ограниченность $(n + l)$ -области, которая как бы со всех сторон окружена n -областью, ее существование важно в том отношении, что она отражает некоторую общую для всей периодической системы специфику энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов у многоэлектронных атомов в основном и близких к основному возбужденных состоя-

ниях. Особенно существенна эта специфика для химии, ибо химические свойства атомов прежде всего обусловлены поведением периферических электронов, причем валентное возбуждение обычно не выходит за пределы состояний с относительно небольшим орбитальным моментом. Ни область глубоких рентгеновских термов, ни состояния с очень высокими значениями орбитального квантового числа, равно как и случаи полной потери многоэлектронным атомом очень большого числа электронов, не типичны для химических взаимодействий. Следовательно, образно можно сказать, что $(n + l)$ -область — это та область атомных состояний, с которой преимущественно сталкивается химия, что это область химии. Отсюда становится ясным значение группировки квантовых уровней по сумме $n + l$ для периодической системы, ибо строение периодической системы отражает прежде всего общие закономерности, относящиеся к химическим свойствам элементов. Не случайно поэтому, что к $(n + l)$ -группировке, к оперированию понятием об $(n + l)$ -группах пришлось обратиться и для выяснения вопроса о величине, способной однозначно характеризовать тип электронной конфигурации атомов у элементов-аналогов на всем протяжении периодической системы.

Пустые уровни и дефицит заполнения конечных групп и подгрупп

На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп ранее было дано общее решение задачи о распределении атомных электронов как функции атомного номера элемента в виде рационального, вытекающего из этого правила математического описания ступенчатых зависимостей между Z и N_a , где N_a — число электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме совокупность уровней с данным a ; индекс a отвечает здесь или значению одного из квантовых чисел (главного, орбитального или радиального), или определенному сочетанию значений двух из этих квантовых чисел, или же заданному значению некоторой их функции, например суммы $n + l$ [107, 109].

Предсказываемое этим описанием распределение электронов в основном состоянии атомов в подавляющем большинстве случаев дает полное совпадение с эмпирическими данными; отдельные встречающиеся у некоторых элементов отклонения вычисленных значений N_a от эмпирических

немногочисленны и весьма невелики по размерам. Однако если обратиться к вопросу о типе электронной конфигурации и нахождению какой-то одной величины, функционально связанной с распределением электронов и способной однозначно характеризовать тип электронной конфигурации атомов, то можно убедиться, что ни одна из величин N_a этому условию не удовлетворяет. Для решения задачи оказалось необходимым включить в рассмотрение наряду с уровнями, заполненными электронами в основном состоянии, также и некоторые совокупности *незаполненных уровней* или так называемых *пустых орбит*, т. е. уровней, остающихся в основном состоянии атома свободными, но заполнение которых может произойти при переходе атома в возбужденное состояние.

Марсон [139] описал математически частный случай, относящийся к зависимости между числом E электронов, недостающих в атоме до заполнения всех уровней той n, l -подгруппы, которая заполняется на данном участке периодической системы, и атомным номером элемента. Это описание аналогично формуле Хакала [47] для атомного номера элемента Z как функции числа N электронов, заполняющих уровни той же самой подгруппы (т. е. заполняющейся последней в данном интервале значений Z). Автором настоящей работы было введено более общее представление о величине дефицита заполнения E_a как о числе свободных, не занятых электронами состояний (уровней) в пределах конечной группы или подгруппы с данным a , где индекс a (аналогично тому как это принято для N_a) обозначает способ группировки уровней. В связи с этим для величин дефицита заполнения были введены обозначения $E_{n,l}$, E_n , E_{n+l} , E_m , где $E_{n,l}$ — дефицит заполнения n, l -подгруппы, E_m — дефицит заполнения n -группы, E_{n+l} — дефицит заполнения $(n + l)$ -группы и E_m — дефицит заполнения m -группы*.

Рациональное математическое описание ступенчатой зависимости E_a от Z (для нейтральных атомов в их основном состоянии) было дано, так же как и для N_a на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [133, 134].

* Под m -группой подразумевается совокупность, включающая s -подгруппу $(n + l)$ -группы со значением $n + l = m$ и все, кроме s , подгруппы со значением $n + l = m + 1$; эта совокупность уровней заполняется на протяжении периода, номер которого в системе Менделеева равен m [133, 120].

Между величинами N_a и E_a существует, конечно, тесная взаимосвязь. Если обозначить N_a (макс) общее число неотждественных квантовых состояний в пределах группы или подгруппы с данным a , то в общей форме можно написать

$$N_a + E_a = N_a (\text{макс}). \quad (1)$$

Величина N_a (макс) имеет вполне определенное значение для каждой конкретной группы или подгруппы, а именно:

$$N_{n, l} (\text{макс}) = 2 (2l + 1); \quad (2)$$

$$N_n (\text{макс}) = 2n^2; \quad (3)$$

$$N_{n+l} (\text{макс}) = \frac{1}{2} \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2; \quad (4)$$

$$N_m (\text{макс}) = \frac{1}{2} \left(m + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2. \quad (5)$$

Все эти выражения представляют собой простое теоретическое следствие определения величины N_a (макс.) Если принять во внимание запрет Паули, то можно сказать, что N_a (макс) есть максимальное число электронов, способных заполнить в атоме конечную совокупность квантовых уровней с данным a . Воспользовавшись уравнениями (2)—(5) и приняв во внимание формулу (1), для дефицита заполнения n, l -подгруппы, т. е. подгруппы уровней с данным сочетанием значений n и l , для дефицита заполнения $(n + l)$ -группы и других конечных групп квантовых уровней получим:

$$E_{n, l} = 2 (2l + 1) - N_{n, l}; \quad (6)$$

$$E_{n+l} = \frac{1}{2} \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2 - N_{n+l}; \quad (7)$$

$$E_n = 2n^2 - N_n; \quad (8)$$

$$E_m = \frac{1}{2} \left(m + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2 - N_m. \quad (9)$$

Несмотря на тесную взаимосвязь величин N_a и E_a , введение понятия о дефиците заполнения вносит все же нечто

новое в описание зависимости между Z и электронными конфигурациями атомов, позволяя как бы с двух сторон количественно характеризовать границу между уровнями, заполненными в основном состоянии атомов, и уровнями пустыми, вакантными для заполнения. Наличие определенных совокупностей таких вакантных, пустых уровней, в особенности близких энергетически к тем, которые в основном состоянии атома заполнены электронами, имеет непосредственное отношение к особенностям атомных спектров и тесно связано с химическими свойствами элементов.

Представлением о пустых орбитах в последнее время все больше и больше пользуются в химии, в частности при рассмотрении таких типов химической связи, которые могут быть названы донорно-акцепторными (см. например, [142, 143]). Не вдаваясь здесь в детали этого вопроса, укажем лишь на то, что именно наличие определенных совокупностей уровней, остающихся в основном состоянии атома пустыми, вакантными для заполнения, обуславливает способность атомов к валентному возбуждению и к образованию устойчивых атомных анионов; вакантные в основном состоянии свободного атома или иона уровни участвуют в образовании связей в комплексах в результате заполнения таких уровней неподделенными парами электронов донора и т. д.

Все сказанное дает основание считать, что значение введения понятия о дефиците заполнения не сводится к простому формальному математическому преобразованию (с переходом от величин N_a к E_a). Это преобразование, отражающее взаимосвязь величин N_a , относящихся к уровням, заполненным электронами, и величин E_a , характеризующих ту или другую совокупность уровней, остающихся в основном состоянии атомов пустыми, расширяет само представление об электронной конфигурации атома. Включая в поле зрения систему пустых уровней и выделяя из нее ту или другую конечную совокупность уровней, близких энергетически к тем, которые в основном состоянии атома заполнены электронами, мы количественно характеризуем такую совокупность пустых уровней величиной дефицита заполнения E_a .

Введение понятия о дефиците заполнения вообще и в частности о дефиците заполнения $(n + l)$ -групп позволило подойти с новой точки зрения к определению величины, характеризующей тип электронной конфигурации атомов в основном состоянии.

Число внешних электронов и тип электронной конфигурации атомов

Прежде чем перейти к рассмотрению зависимости между типом электронной конфигурации атомов и дефицитом заполнения $(n + l)$ -групп, остановимся кратко на вопросе о возможности характеризовать тип электронной конфигурации числом внешних электронов атома в его основном состоянии.

Положение элементов в периодической системе и тип электронной конфигурации атомов часто связывают с числом электронов внешнего слоя электронной оболочки. Рассматривая эту связь, необходимо прежде всего уточнить, какое содержание вкладывается в понятие «внешнего слоя» или слоя электронной оболочки вообще. Обычно, когда говорят о слоях электронной оболочки, то имеют в виду совокупности электронов, заполняющих в атоме уровни с определенным значением главного квантового числа n . Именно этому представлению отвечают заимствованные из номенклатуры рентгеновских термов обозначения слоев электронной оболочки K ($n = 1$), L ($n = 2$), M ($n = 3$), N ($n = 4$) и т. д. С этой точки зрения электронами внешнего слоя в атоме любого элемента надо считать электроны, заполняющие уровни с максимальным для атомов каждого данного элемента значением главного квантового числа. В периодической системе Д. И. Менделеева это максимальное значение главного квантового числа уровней, заполненных электронами в основном состоянии атомов, равно, как известно, номеру периода*.

У элементов второго и третьего периодов и их аналогов в последующих периодах (элементы главных подгрупп) число внешних электронов в указанном понимании находится действительно в строгом соответствии с типом электронной конфигурации атомов в основном состоянии и с местом элементов в группах периодической системы. Если оставить в стороне инертные газы, то число электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с максималь-

* Единственный случай исключения из этого правила встречается у палладия; максимальное значение n среди уровней, заполненных электронами в основном состоянии атомов этого элемента, равно 4, хотя Pd принадлежит к пятому периоду. Это исключение связано с небольшими отклонениями от распределения электронов, предсказываемого общим правилом.

ным значением n , у всех так называемых s -элементов и p -элементов равно номеру группы периодической системы. Но подобного рода соответствие между номером группы, типом электронной конфигурации и числом электронов «внешнего слоя» сохраняется далеко не на всем протяжении периодической системы. Оно нарушается уже начиная с четвертого периода у d -элементов, а в шестом и седьмом периодах — как у d -элементов, так и у редкоземельных элементов и актинидов. В основном состоянии атомов большинства этих элементов число электронов с максимальным значением n одинаково и равно двум. У некоторых d -элементов число электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с максимальным значением n , равно единице, а у одного из них (палладия) число таких электронов равно восемнадцати (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Элементы, в атомах которых число электронов, заполняющих в основном состоянии уровни с максимальным значением n , равно 1, 2 и 18

Элементы	Число электронов с максимальным значением n
H (1s), Li (2s), Na (3s), K, Cr, Cu (4s), Rb, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag (5s), Cs, Pt, Au (6s), Fr (7s)	1
He (1s ²), Be (2s ²), Mg (3s ²), Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn (4s ²), Sr, Y, Zr, Tc, Cd (5s ²), Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Hg (6s ²), Ra, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, E, Fm, Md (7s ²)	2
Pd (4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰)	18

Примечание. В скобках, справа от символа элемента (или нескольких элементов), показаны заполненные электронами в основном состоянии атомов уровни с максимальным значением главного квантового числа n .

Число электронов внешнего слоя в обычном понимании этого термина (т. е. число электронов, заполняющих уровни с максимальным значением n) не находится в строгой связи с типом электронной конфигурации, ибо такие элементы, как Cr, Nb, Mo, Ru, Rh и Pt, конечно, нельзя все считать электронными аналогами, тем более их нельзя

признать аналогами элементов первой группы. Точно так же нельзя признать аналогами щелочноземельных элементов все редкоземельные элементы и большинство переходных d -элементов, атомы которых в основном состоянии имеют по два электрона с максимальным значением n . Есть и противоположные случаи, когда атомы элементов, являющихся аналогами по положению в периодической системе, имеют в основном состоянии неодина-

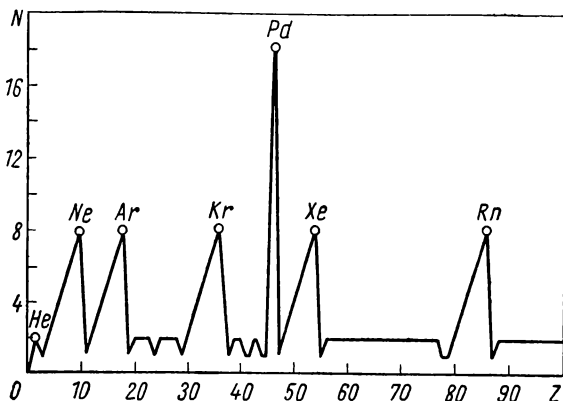


Рис. 1. Зависимость между Z и числом электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с максимальным значением главного квантового числа.

ковое число таких электронов (например, у Ni , Pd и Pt число электронов «внешнего слоя» равно соответственно 2, 18 и 1).

Все это вместе взятое бесспорно говорит о том, что число электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с максимальным значением n , не остается инвариантным в пределах группы элементов — аналогов и поэтому не может быть на протяжении весьма обширной области периодической системы величиной, значение которой характеризует тип электронной конфигурации атомов. Отсутствие строго закономерного изменения (с увеличением Z) числа внешних электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с максимальным значением n , наглядно показано на рис. 1.

Можно показать, что с аналогичным же положением мы сталкиваемся при попытке найти строгую связь между типом электронной конфигурации и другими величинами N_a . Не только число электронов с максимальным значением n , но и ни какая-либо одна из других величин N_a , относящихся к электронам, заполняющим в основном состоянии атомов ту или другую группу или подгруппу, не находится в однозначном соответствии с типом электронной конфигурации на всем протяжении периодической системы. Ни число электронов, заполняющих уровни m -группы со значением m , равным номеру периода, ни число электронов, заполняющих уровни $(n + l)$ -группы (с максимальным значением $n + l$), ни, наконец, число электронов, заполняющих уровни той n, l -подгруппы, которая заполняется последней в соответствующем интервале значений Z , не могут однозначно характеризовать тип электронной конфигурации атомов на всем протяжении периодической системы. В очень многих случаях подобного рода величины принимают одинаковое значение у элементов разных групп и подгрупп периодической системы и, наоборот, неодинаковое у некоторых элементов, принадлежащих к одной и той же группе элементов-аналогов.

Дефицит заполнения начатых заполнением $(n + l)$ -групп и тип электронной конфигурации атомов в основном состоянии

Обращаясь к системе величин E_a , характеризующих различные совокупности уровней, остающихся в основном состоянии атомов пустыми, незаполненными электронами, и сопоставляя значение этих величин у элементов — аналогов, можно сразу обнаружить особое положение среди этих величин дефицита заполнения $(n + l)$ -групп, а именно: дефицит заполнения той $(n + l)$ -группы, которая уже начата заполнением в основном состоянии атома и имеет для атомов данного элемента максимальное значение $n + l$, находится в тесной связи с положением элементов в системе Д. И. Менделеева.

Наличие этой связи по существу вытекает из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Если бы распределение электронов в основном состоянии атомов совершенно строго подчинялось этому правилу, то дефицит заполнения начатой заполнением $(n + l)$ -группы с наиболь-

шей суммой $n + l$ находился бы в однозначном соответствии с типом электронной конфигурации атомов, принимая одинаковое значение у элементов-аналогов.

Однако вследствие встречающихся у некоторых элементов небольших отступлений от распределения электронов, предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, строгость связи между дефицитом начатой заполнением $(n + l)$ -группы (с наибольшим значением $n + l$) и местом элементов в периодической системе частично нарушается. Так, при заполнении d -подгруппы встречаются случаи, когда число d -электронов, заполняющих уровни данной $(n + l)$ -группы, возрастает в результате уменьшения числа s -электронов предшествующей $(n + l)$ -группы. Такая перегруппировка не изменяет места элемента в периодической системе, его принадлежности к определенной группе этой системы, но ведет к уменьшению дефицита начатой заполнением $(n + l)$ -группы с максимальным значением $n + l$.

Поэтому если искать величину, инвариантную к подобным перегруппировкам и в то же время сохраняющую строгую связь с положением элементов в группах и подгруппах периодической системы, то мы должны принять во внимание изменение дефицита заполнения не только одной из начатых заполнением $(n + l)$ -групп, но и другой $(n + l)$ -группы, участвующей в такой перегруппировке.

Нетрудно видеть, учитывая сказанное, что величиной, инвариантной к рассмотренной здесь перегруппировке, должен быть *суммарный дефицит заполнения всех начатых заполнением $(n + l)$ -групп**.

Ранее было показано [120], что встречающиеся у некоторых элементов отклонения от распределения электронов, предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, могут быть сведены всего лишь к двум типам ($d+$, $s-$ или $d+$, $f-$). Первый из них был только что рассмотрен. Что касается второго типа отклонений ($d+$, $f-$), который относится к случаям, когда число f -электронов уменьшается на единицу за счет увеличения числа d -электронов, то все перегруппировки этого типа таковы, что они

* Фактически число начатых в основном состоянии атома заполнением $(n + l)$ -групп, дефицит заполнения которых больше нуля, никогда не бывает больше двух, но мы предпочитаем для краткости приведенную в тексте формулировку, в которой говорится о суммарном дефиците заполнения всех начатых заполнением $(n + l)$ -групп.

затрагивают d - и f -подгруппы, принадлежащие всегда только к одной и той же $(n + l)$ -группе. Следовательно, отклонения второго типа ни на дефиците заполнения этой $(n + l)$ -группы, ни на суммарном дефиците заполнения всех начатых заполнением $(n + l)$ -групп отразиться не могут.

Таким образом, величина суммарного дефицита всех начатых заполнением в основном состоянии атома $(n + l)$ -групп должна сохранять одно и то же значение у любой пары элементов, являющихся электронными аналогами, несмотря на встречающиеся случаи частичной перегруппировки между d - и s - или между d - и f -подгруппами, приводящей к небольшим отклонениям от распределения электронов, предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

На этом основании и было введено понятие о конфигурационном индексе как величине, равной суммарному дефициту заполнения всех начатых в основном состоянии атома заполнением $(n + l)$ -групп. Эту величину мы будем обозначать символом $\mathcal{E}_k$. У элементов первых трех периодов системы Д. И. Менделеева и их электронных аналогов в последующих периодах связь между типом конфигурации и значением $\mathcal{E}_k$ очень проста. Здесь каждому типу конфигурации, как это показано в табл. 2, отвечает как определенное суммарное число внешних (s и p) электронов (от одного до восьми), так и определенное значение $\mathcal{E}_k$ (от $\mathcal{E}_k = 0$ до $\mathcal{E}_k = 7$).

Т а б л и ц а 2

Число внешних электронов в основном состоянии атома и значения конфигурационного индекса $\mathcal{E}_k$ у элементов главных подгрупп системы Д. И. Менделеева (s -элементы и p -элементы)

Конфигурация	Число электронов с максимальным l	Значение $\mathcal{E}_k$	Группа периодической системы
p^1	3	7	III
p^2	4	6	IV
p^3	5	5	V
p^4	6	4	VI
p^5	7	3	VII
p^6	8	2	0
s^1	1	1	I
s^2	2	0	II

Таким образом, для элементов главных подгрупп системы Д. И. Менделеева введение понятия о конфигурационном индексе, казалось бы, не вносит в представление о типе электронной конфигурации чего-либо принципиально нового. Однако на других участках периодической системы, где происходит заполнение d и f -подгрупп, как уже было отмечено выше, связь между числом внешних электронов и типом электронной конфигурации почти полностью теряется (см. рис. 1 и табл. 3). Значения же конфигурационного индекса $\mathcal{E}_k$ последовательно изменяются при заполнении d -подгруппы у переходных элементов, сохраняя инвариантность в пределах совокупности элементов — аналогов, несмотря на частичные отклонения в результате перераспределения электронов между d - и s -подгруппами.

В первой графе табл. 3 показаны конфигурации, отвечающие регулярному заполнению d -подгруппы при сохранении неизменным числа внешних s -электронов. В последующей приведены конфигурации, относящиеся ко всем случаям частичных отклонений от регулярного заполнения d -подгрупп; эти отклонения сопровождаются увеличением числа d -электронов за счет уменьшения числа s -электронов.

Т а б л и ц а 3

Конфигурации, значения конфигурационного индекса $\mathcal{E}_k$ и число электронов, заполняющих уровни с максимальным значением n в основном состоянии атомов при заполнении d -подгруппы

Конфигурации, отвечающие регулярному заполнению d -подгруппы	Отклонения от регулярного заполнения d -подгруппы	Значения $\mathcal{E}_k$	Число электронов с максимальным значением n	Группа периодической системы
d^1s^2	—	17	2	III
d^2s^2	—	16	2	IV
d^3s^2	d^4s^1	15	2 (1)	V
d^4s^2	d^5s^1	14	2 (1)	VI
d^5s^2	—	13	2	VII
d^6s^2	d^7s^1	12	2 (1)	VIII
d^7s^2	d^8s^1	11	2 (1)	
d^8s^2	$d^9s^1, d^{10}s^0$	10	2 (1) (18)	
d^9s^2	$d^{10}s^1$	9	2 (1)	I
$d^{10}s^2$	—	8	2	II

П р и м е ч а н и е. В скобках показано число внешних s -электронов при отклонениях от регулярного заполнения d -подгруппы; случай, отмеченный курсивом при $\mathcal{E}_k=10$, относится к $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -электронам у палладия.

Инвариантность $\mathcal{E}_k$ по отношению к отклонениям в распределении электронов между d - и s -подгруппами (за счет уменьшения числа s -электронов и соответственного увеличения числа d -электронов) приводит к тому, что величина $\mathcal{E}_k$ характеризует тип электронной конфигурации как бы в обобщенном виде, ибо одному и тому же значению $\mathcal{E}_k$ отвечает несколько таких конкретных конфигураций, которые не всегда могут быть представлены одинаково при обычном способе их описания. Например, если конфигурации атомов титана ($3d^24s^2$), циркония ($4d^25s^2$) и гафния ($5d^26s^2$), отвечающие $\mathcal{E}_k = 16$, могут быть в общей форме описаны как d^2s^2 , то при наличии упомянутых выше отклонений такого общего описания дать уже нельзя. Наиболее характерным примером в этом отношении являются конфигурации атомов никеля ($3d^84s^2$), палладия ($4d^{10}$) и платины ($5d^96s^1$). Регулярному заполнению d -подгруппы в данном случае отвечает конфигурация атомов никеля (d^8s^2). Этой конфигурации соответствует значение $\mathcal{E}_k = 10$, однако то же самое значение $\mathcal{E}_k = 10$ сохраняется и для конфигураций атомов палладия (d^{10}) и платины (d^9s^1), по положению в периодической системе являющихся аналогами никеля.

Подобного же рода ситуация встречается и при заполнении f -подгрупп. В первой графе табл. 4 указано распределение, соответствующее регулярному заполнению f -подгруппы, а рядом, во второй графе, — отклонения от такого распределения, которые обязаны появлению «лишнего» d -электрона за счет уменьшения числа f -электронов.

Таблица 4

Конфигурации, значения конфигурационного индекса $\mathcal{E}_k$ и число внешних s -электронов в основном состоянии атома при заполнении f -подгруппы

Конфигурации, отвечающие регулярному заполнению f -подгруппы	Отклонения от регулярного заполнения f -подгруппы	Значения $\mathcal{E}_k$	Число электронов с максимальным значением n	Конфигурации, отвечающие регулярному заполнению f -подгруппы	Отклонения от регулярного заполнения f -подгруппы	Значения $\mathcal{E}_k$	Число электронов с максимальным значением n
f^1s^2	$f^0d^1s^2$	31	2	f^8s^2	$f^7d^1s^2$	24	2
f^2s^2	$f^1d^1s^2$	30	2	f^9s^2	—	23	2
f^3s^2	$f^2d^1s^2$	29	2	$f^{10}s^2$	—	22	2
f^4s^2	$f^3d^1s^2$	28	2	$f^{11}s^2$	—	21	2
f^5s^2	$f^4d^1s^2$	27	2	$f^{12}s^2$	—	20	2
f^6s^2	—	26	2	$f^{13}s^2$	—	19	2
f^7s^2	—	25	2	$f^{14}s^2$	—	18	2

Здесь мы также встречаемся с тем, что значение $\mathcal{E}_k$ сохраняется одинаковым, не зависящим от небольших нарушений регулярности заполнения f -подгруппы; в данном случае перегруппировка электронов не выходит за пределы f - и d -подгрупп одной и той же $(n + l)$ -группы и поэтому величины дефицита заполнения этой $(n + l)$ -группы такая перегруппировка не изменяет.

Зависимость между Z и конфигурационным индексом $\mathcal{E}_k$

Математически понятие о конфигурационном индексе можно описать следующим образом. Пусть E_{n+l} дефицит заполнения $(n + l)$ -группы по уравнению (7), а дефицит заполнения только тех $(n + l)$ -групп, которые уже начаты заполнением, условимся обозначать $\mathcal{E}_{n+l}$ или

$$\mathcal{E}_{n+l} = E_{n+l}, \text{ если } N_{n+l} > 0. \quad (10)$$

Тогда конфигурационный индекс $\mathcal{E}_k$ будет равен

$$\mathcal{E}_k = \sum \mathcal{E}_{n+l}, \quad (11)$$

где суммирование, согласно выражению (10), производится только по тем значениям $n + l$, для которых $N_{n+l} > 0$, т. е. только для уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп.

Пользуясь правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, мы можем описать зависимость между Z и величиной $\mathcal{E}_k$. Пусть y — некоторое целое положительное число, зависящее от Z и удовлетворяющее условию

$$\begin{aligned} \frac{1}{6} y^3 + y \left(\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) &< Z \leq \\ &\leq \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда

$$\mathcal{E}_k = \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) - Z. \quad (13)$$

Отвечающая этому уравнению периодическая зависимость между Z и конфигурационным индексом $\mathcal{E}_k$ изображена графически на рис. 2.

Входящее в правую часть неравенства (12) и в правую часть уравнения (13) выражение вида

$$\frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) \quad (14)$$

есть число нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности $(n + l)$ -групп со всеми значениями $n + l \leq y$, а аналогичное выражение в левой части неравенства (12) представляет соответственно число нетож-

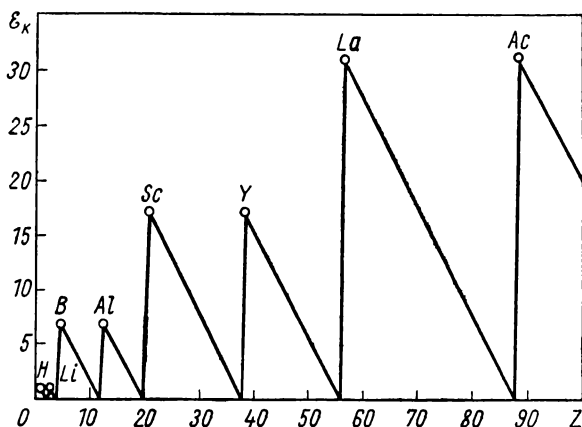


Рис. 2. Зависимость между Z и суммарным дефицитом заполнения $\mathcal{E}_k$ всех начатых заполнением $(n + l)$ -групп в основном состоянии атома. Эмпирические и вычисленные по формулам (12) и (13) значения $\mathcal{E}_k$ совпадают на всем протяжении периодической системы.

ественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l < y$ [134]. Поэтому неравенство (12) дает интервал значений Z , в пределах которого должно происходить заполнение $(n + l)$ -группы уровней со значением $n + l = y$, а уравнение (13) при соблюдении условия (12) определяет величину $\mathcal{E}_k$ как разность между максимальным числом электронов, способных заполнить без нарушения запрета Паули совокупность $(n + l)$ -групп уровней со всеми значениями $n + l \leq y$, и фактическим числом заполняющих эти уровни электронов (в нейтральном атоме последнее равно заряду ядра Z). Таким образом, описание зависимости $\mathcal{E}_k$

от Z по выражениям (12) и (13) представляет собой теоретическое следствие данного выше определения понятия о конфигурационном индексе $\mathcal{E}_h$, правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и запрета Паули.

Нетрудно убедиться в том, что вычисленные по выражениям (12) и (13) значения $\mathcal{E}_h$ во всех без исключения случаях возможного сопоставления их с эмпирическими данными о распределении электронов в основном состоянии атомов любого элемента всегда совпадают с определением конфигурационного индекса $\mathcal{E}_h$ как суммарного дефицита заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп. Поэтому изображенная на рис. 2 зависимость между Z и $\mathcal{E}_h$ отвечает как математическому описанию ее по выражениям (12) и (13), так и эмпирическим данным об электронных конфигурациях атомов в основном состоянии.

В табл. 5 приведена общая схема, в которой элементы расположены в системе координат, по оси абсцисс которой отложены (слева направо) значения параметра y , а по оси ординат (снизу вверх) — значения конфигурационного индекса $\mathcal{E}_h$. Положение элементов в этой системе координат определяется условием (12) и уравнением (13). В этой таблице указаны конфигурации, отвечающие регулярному заполнению подгрупп электронных уровней, предсказываемому правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, а также все случаи встречающихся небольших отклонений от распределения, предсказываемого этим правилом. Среди них нет ни одного случая, когда подобного рода отклонение изменяло бы значение $\mathcal{E}_h$, которое остается одинаковым для каждой совокупности элементов-аналогов вне зависимости от этих отклонений.

В подавляющем большинстве случаев элементы с одинаковым значением $\mathcal{E}_h$ принадлежат к одной и той же группе и подгруппе системы Д. И. Менделеева. Исключение представляет гелий, ибо по типу электронной конфигурации (s^2) и соответственно по значению конфигурационного индекса ($\mathcal{E}_h = 0$) гелий отличается от других элементов нулевой группы (конфигурация p^6 и $\mathcal{E}_h = 2$).

Другой случай, когда элементы, считающиеся обычно аналогами, имеют неодинаковое значение конфигурационного индекса $\mathcal{E}_h$, относится к лантану и актинию, с одной стороны, и скандию, иттрию и лютецию — с другой. По типу электронной конфигурации, отвечающему значению $\mathcal{E}_h = 31$, лантан и актиний должны отличаться от таких

Таблица 5

Расположение элементов в системе координат, отвечающее зависимости между Z , y и $\mathcal{C}_k$, которая описывается математически выражениями (12) и (13)

$\mathcal{E}_k$	Элементы								Конфигурации	
									(a)	(б)
31									f^1	$f^0 d^1$ (La, Ac)
30									f^2	$f^1 d^1$ (Th)
29									f^3	$f^2 d^1$ (Pa)
28									f^4	$f^3 d^1$ (U)
27									f^5	$f^4 d^1$ (Np)
26									f^6	
25									f^7	
24									f^8	$f^7 d^1$ (Gd, Cm)
23									f^9	
22									f^{10}	
21									f^{11}	
20									f^{12}	
19									f^{13}	
18									f^{14}	
17				Sc	Y				d^1	
16				Ti	Zr				d^2	
15				V	Nb				d^3	$d^4 s^1$ (Nb)
14				Cr	Mo				d^4	$d^5 s^1$ (Cr, Mo)
13				Mn	Tc				d^5	
12				Fe	Ru				d^6	$d^7 s^1$ (Ru)
11				Co	Rh				d^7	$d^8 s^1$ (Rh)
10				Ni	Pd				d^8	$d^{10} s^0$ (Pd), $d^9 s^1$ (Pt)
9				Cu	Ag				d^9	$d^{10} s^1$ (Cu, Au)
8				Zn	Cd				d^{10}	Ag, Au
7				Ga	In				p^1	
6		B	Al	Ge	Sn				p^2	
5		C	Si	As	Sb				p^3	
4		N	P	Se	Te				p^4	
3		O	S	Br	I				p^5	
2		F	Cl	Kr	Xe				p^6	
1	H	Li	Na	Rb	Cs				s^1	
0	He	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra	120	s^2	
$\nu =$	1	2	3	4	5	6	7	8		

Примечание. В столбце (а) показаны конфигурации, предсказываемые общим правилом; (б) — все случаи встречающихся отклонений. Так как значения σ_R инвариантны по отношению к таким отклонениям, то они не изменяют положения элементов в избранной здесь системе координат, которое подчиняется описанию (12) и (13).

элементов третьей группы периодической системы, как скандий, иттрий и лютеций ($\mathcal{E}_k = 17$), хотя при обычном способе описания конфигураций атомов всех этих элементов в основном состоянии они могут быть представлены одним и тем же символом d^1s^2 .

Рассмотрение этого случая показывает, что различие между типом конфигураций атомов скандия, иттрия и лютеция, с одной стороны, и лантана и актиния — с другой, можно объяснить, только приняв во внимание кроме уровней, заполненных электронами, также некоторую совокупность уровней пустых. А именно, как у атомов лантана, так и атомов актиния в основном состоянии ($5d6s^2$ и $6d7s^2$) среди ближайших к основному уровней, *принадлежащих к уже начатой заполнению* ($n + l$)-группе, есть пустые f -уровни ($4f$ у лантана и $5f$ у актиния). У атомов же скандия, иттрия и лютеция таких принадлежащих к уже начатой заполнению ($n + l$)-группе пустых f -уровней нет.

Можно условиться особенность такого типа конфигураций, как у лантана и актиния, состоящую в наличии полностью свободных f -уровней уже начатой заполнением ($n + l$)-группы, обозначать символом f^0 и описать их тогда, как $4f^05d6s^2$ (La) и $5f^06d7s^2$ (Ac) или в общем виде $f^0d^1s^2$. Такую конфигурацию мы будем считать принадлежащей к тому же типу ($\mathcal{E}_k = 31$), что и предсказываемая правилом последовательного заполнения ($n + l$)-групп конфигурация f^1s^2 . Конфигурации же d^1s^2 у скандия, иттрия и лютеция должны быть отнесены к другому типу ($\mathcal{E}_k = 17$).

Различие между этими типами конфигураций не является формальным. С ним связано то обстоятельство, что у атомов лантана и актиния ($\mathcal{E}_k = 31$) есть возможность перехода из основного состояния d^1 в очень близкое к нему по энергии возбужденное состояние f^1 . У атомов же скандия, иттрия и лютеция такой возможности нет, и переход из состояния d^1 в состояние f^1 означал бы у атомов этих элементов очень сильное возбуждение.

Таким образом, определенное значение конфигурационного индекса отражает в данном случае не только некоторые общие свойства совокупности конфигураций одного и того же типа у элементов — аналогов, но одновременно и свойства некоторой совокупности конфигураций атомов одного и того же элемента в основном и энергетически близких к основному состояниях. С этой точки зрения понятие о типе электронной конфигурации, которому отвечает, например,

значение $\mathcal{C}_k = 31$ у атомов лантана и актиния или значение $\mathcal{C}_k = 17$ у скандия, иттрия и лютеция, получает несколько иное содержание, чем это можно выразить общепринятым изображением типа конфигурации, при котором принимают во внимание только заполненные электронами уровни без какого-либо учета наличия сопряженных с ними «пустых» уровней. В этом смысле более глубокое содержание получает и само представление об аналогии в строении электронной оболочки атомов вообще, о чертах сходства и различия в этом отношении у элементов-аналогов.

В ы в о д ы

1. Введено понятие о конфигурационном индексе электронной структуры нормальных атомов как о величине, равной суммарному дефициту заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп. Другими словами, эту величину можно определить как число электронов, недостающих в основном состоянии атома до заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп.

2. Конфигурационный индекс принимает одинаковые значения у элементов, являющихся электронными аналогами, и характеризует тип электронной конфигурации атомов в основном состоянии на всем протяжении периодической системы.

3. Значения конфигурационного индекса инвариантны в пределах тех различий в распределении атомных электронов, которые обусловлены встречающимися у некоторых элементов небольшими отклонениями от распределения, предсказываемого для основного состояния атомов правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

4. Если значения конфигурационного индекса двух элементов, принадлежащих к одной и той же группе периодической системы, не совпадают, то это указывает на неодинаковый тип электронной конфигурации атомов этих элементов.

5. Элементы с одинаковым значением конфигурационного индекса, как правило, всегда принадлежат к одной и той же группе периодической системы Д. И. Менделеева. Исключением из этого правила является положение гелия в нулевой группе, что оправдывается аналогией химических свойств гелия и других элементов этой группы, несмотря на иной тип электронной конфигурации.

6. На основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп дано математическое описание зависимости конфигурационного индекса от Z . Вычисленные в соответствии с этим описанием значения конфигурационного индекса полностью совпадают с эмпирическими данными о суммарном дефиците заполнения всех уже начатых заполнением $(n + l)$ -групп в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов.

ПРАВИЛО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ ($n + l$)-ГРУПП И МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬ ОСНОВНОГО ТЕРМА АТОМОВ [144]

Существование общей закономерности последовательного (с увеличением атомного номера элемента) заполнения электронных уровней атомов, которая вскрывается и формулируется при помощи группировки квантовых уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел, позволяет дать рациональное, вытекающее из этой закономерности математическое выражение ряда зависимостей, относящихся к распределению атомных электронов [22, 24, 25, 107]. В настоящем сообщении будет показано, что на данной основе можно получить довольно простое математическое описание периодической зависимости между атомным номером элемента, типом электронной конфигурации и мультиплетностью основного терма нейтральных атомов.

Пусть $\mathcal{E}_k$ — число электронов, недостающих в основном состоянии атома до заполнения всех начатых заполнением $(n + l)$ -групп. Величина $\mathcal{E}_k$, как это было показано в работе [140], принимает совпадающие значения у элементов, являющихся электронными аналогами, и поэтому может служить характеристикой типа электронной конфигурации нейтральных невозбужденных атомов. Это обстоятельство вытекает из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которому подчиняется очередность заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z и которое обосновывается теоретически [145—148] при помощи статистической модели. Величина $\mathcal{E}_k$ была названа конфигурационным индексом электронной структуры нормальных атомов, или сокращенно конфигурационным индексом [140].

Согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, заполнение квантовых уровней электронами

в основном состоянии атомов с увеличением Z происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l .

Если, кроме этого правила, предсказывающего электронную конфигурацию нейтральных атомов в основном состоянии, принять во внимание правило Гунда о том, что при данной конфигурации наименьшей энергии отвечает терм с максимальной мультиплетностью, то зависимость между конфигурационным индексом $\mathcal{E}_k$ и мультиплетностью основного терма можно описать так:

$$2S+1 = \begin{cases} \mathcal{E}_k - 2l^2 + 1, & \text{если } 2l^2 \leq \mathcal{E}_k < 2l(l+1) + 1, \\ 2(l+1)^2 + 1 - \mathcal{E}_k, & \text{если } 2l(l+1) + 1 \leq \mathcal{E}_k < 2(l+1)^2, \end{cases} \quad (1)$$

где $l = 0, 1, 2, 3 \dots$

Так как величина $\mathcal{E}_k$, в свою очередь, — периодическая функция атомного номера [140], то от выражения (1) можно перейти к формулировке более сложной периодической зависимости между Z и мультиплетностью основного терма нейтральных атомов.

Емкость $(n + l)$ -группы, т. е. максимальное число электронов, способных занять в атоме без нарушения запрета Паули уровни с заданным значением $n + l$, равна

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \sum_{l=0}^{l_{\text{макс}}} 2(2l+1) = 2(l_{\text{макс}} + 1)^2, \quad (2)$$

где $l_{\text{макс}}$ — максимальное значение l , возможное при данной сумме $n + l$, а именно

$$l_{\text{макс}} = \frac{1}{2} \left[n + l - \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - 1 \right]. \quad (3)$$

Подстановка правой части уравнения (3) в уравнение (2) дает

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \frac{1}{2} \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2. \quad (4)$$

Суммируя $N_{n+l}(\text{макс})$ по всем значениям $n + l$ от $n + l = 0$ до некоторого целого числа $n + l = y - 1$, найдем

выражение для общей емкости совокупности $(n + l)$ -групп со значениями $n + l$, меньшими, чем y .

$$\sum_{n+l=0}^{y-1} N_{n+l}(\text{макс}) = \frac{1}{6} y^3 + y \left(\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right), \quad (5)$$

где $y = 1, 2, 3 \dots$ Соответственно суммарная емкость совокупности $(n + l)$ -групп со всеми значениями $n + l$, не превышающими y , равна

$$\sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) = \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \times \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right). \quad (6)$$

Из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, таким образом, вытекает, что заполнение уровней с одним значением $n + l$, равным y , должно происходить в интервале*:

$$\frac{1}{6} y^3 + y \left(\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) < Z \leq \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right). \quad (7)$$

В пределах каждого такого интервала величина $\mathcal{E}_k$, согласно приведенному выше определению, должна быть равна

$$\mathcal{E}_k = \frac{1}{6} (y + 1)^3 + (y + 1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right) - Z \quad (8)$$

или [имея в виду уравнения (5) и (6)]

$$\mathcal{E}_k = \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) - Z, \text{ при условии, что} \\ \sum_{n+l=0}^{y-1} N_{n+l}(\text{макс}) < Z \leq \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}). \quad (9)$$

* Заметим, что выражение типа (7) для границ интервала, в пределах которого должно происходить заполнение совокупности подгрупп с данным значением $n + l$, может быть выведено на основе статистической модели [145, 147].

Подставив выражение (9) для $\mathcal{E}_k$ в описание (1), получим в итоге следующее выражение для мультиплетности основного терма нейтральных атомов как функции атомного номера элемента

$$2S+1 = \begin{cases} Z+2(l+1)^2+1 - \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}), \\ \text{если } \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) - 2(l+1)^2 < Z \leq \\ \leq \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) - 2l(l+1) - 1, \\ \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) - 2l^2 + 1 - Z, \\ \text{если } \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) - 2l(l+1) - 1 \leq \\ \leq Z \leq \sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) - 2l^2, \end{cases} \quad (10)$$

где

$$\sum_{n+l=1}^y N_{n+l}(\text{макс}) = \frac{1}{6}(y+1)^3 + (y+1) \left(\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi y - \frac{1}{6} \right),$$

$$y=1, 2, 3 \dots \text{ и т. д. и } 0 \leq l \leq 0,5 \left(y - \cos^2 \frac{1}{2} \pi y - 1 \right).$$

На рисунке 1 показана отвечающая этому описанию зависимость между Z и мультиплетностью основного терма атомов. Вычисленные значения $2S+1$ у большинства элементов полностью совпадают с фактическими. Есть лишь весьма небольшое число случаев, когда такое полное совпадение отсутствует; у хрома, ниобия, молибдена и гадолиния вычисленные значения на две единицы ниже, а у палладия на две единицы выше эмпирических. Эти расхождения связаны с тем, что у перечисленных элементов распределение электронов в основном состоянии атомов не вполне строго совпадает с распределением, предсказываемым правилом последовательного заполнения $(n+l)$ -групп (d^5s^1 вместо d^4s^2 у Cr и Mo, d^4s^1 вместо d^3s^2 у Nb, d^{10} вместо d^8s^2 у Pd и

$f^7d^1s^2$ вместо f^8s^2 у Gd). Аналогичного типа расхождения, по-видимому, вероятны у Tb, Sm и Vb, но пока о них вряд ли можно говорить с полной уверенностью*. Во всех остальных случаях возможного сопоставления вычисленные в соответствии с описанием (10) значения мультиплетности основного терма атомов совпадают со спектроскопическими данными [37, 151].

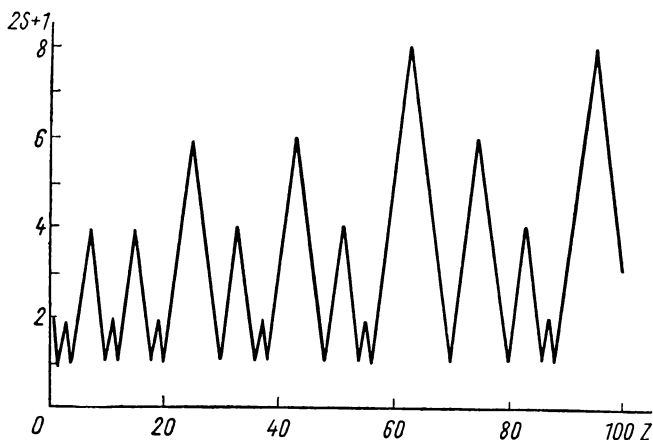


Рис. 1. Периодическая зависимость между атомным номером элемента и мультиплетностью основного терма нейтральных атомов по формуле (10).

Таким образом, на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп в сочетании с правилом Гунда довольно удовлетворительно описывается математически периодическая зависимость между Z , типом электронной конфигурации и мультиплетностью основного терма нейтральных атомов.

* Результаты работ [149, 150] снимают эту оговорку в отношении тербия.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА И ПРАВИЛО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ $(n + l)$ -ГРУПП

К ФОРМУЛИРОВКЕ ПРАВИЛ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ [22]

Вопрос о закономерности, которой подчиняется заполнение квантовых уровней электронами с увеличением атомного номера элемента, представляет существенное значение для теории периодической системы, для выяснения взаимосвязи между периодическим законом Д. И. Менделеева, строением электронной оболочки и спектрами атомов.

Существует, вообще говоря, два пути для определения этой закономерности и формулировки выражающих ее функциональных соотношений между местом элемента в периодической системе и распределением электронов в электронной оболочке атомов. Один из них отправляется от теоретического построения некоторой физической модели электронной оболочки атома и состоит в нахождении тех следствий этой модели, которые относятся к очередности заполнения электронных уровней с увеличением атомного номера элемента. Второй путь заключается в анализе реального строения периодической системы элементов и обобщении фактических данных о спектрах и электронных конфигурациях атомов различных элементов.

Одним из частных вопросов, относящихся к данной области, является вопрос о тех местах периодической системы, где в электронной оболочке нейтральных, невозбужденных атомов начинается заполнение квантовых уровней с заданным значением орбитального квантового числа. Решение его состоит в нахождении зависимости, позволяющей предсказать величину Z_l — атомный номер элемента, в электронной оболочке атомов которого появляется первый s -, p -, d - или f -электрон. На примере этой конкретной задачи выясняется любопытное соотношение между тем видом функциональной зависимости Z_l от l , к которому приводит статистическая теория атома, и решением, получаемым в качестве

частного следствия общего для всей периодической системы правила, определяющего очередность заполнения $(n + l)$ -групп уровней [и n , l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы], с увеличением атомного номера элемента [12, 15].

На основе статистического метода Томаса — Ферми (без учета обменной поправки) было получено, как известно, следующее аналитическое выражение для Z_l как функции от l

$$Z_l = 0,155 (2l + 1)^3. \quad (1)$$

Это уравнение дает близкие к эмпирическим значения Z_l , но более удовлетворительное совпадение вычисленных и фактических значений Z_l достигается при замене коэффициента 0,155 в формуле (1) на 0,169. Учет обменного взаимодействия электронов, как это показали недавно Иваненко и Ларин [59], приводит к введению в формулу (1) вместо постоянного коэффициента 0,155 некоторой функции $\gamma(Z)$, значения которой при больших Z приближаются к величине 0,169 и довольно резко возрастают при малых Z .

Выражение Z_l как функции от l может быть получено также в качестве следствия упомянутого выше общего правила, которому подчиняется очередность заполнения квантовых уровней электронами с увеличением Z , сформулированного при помощи группировки уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел [12, 15]: заполнение квантовых уровней с увеличением Z происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l ; переход к заполнению уровней каждой новой $(n + l)$ -группы происходит после того, как все уровни с меньшим значением $n + l$ заполнены.

Для того чтобы из этого правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп получить выражение Z_l как функции от l , надо принять во внимание соотношение

$$l \leq n - 1 \text{ или } l \leq \frac{n + l - 1}{2}. \quad (2)$$

Нетрудно видеть, что максимальное целое значение в пределах данной $(n + l)$ -группы может быть точно равно

$\frac{n+l-1}{2}$ лишь при нечетных значениях $n+l$, в группах же с четной суммой $n+l$ орбитальное квантовое число l может принять максимальное целочисленное значение, меньшее, чем $\frac{n+l-1}{2}$, т. е. равное $\frac{(n+l)-2}{2}$. Отсюда следует, что новое максимальное значение l при последовательном переходе от одной $(n+l)$ -группы к другой возникает каждый раз у нечетной $(n+l)$ -группы, оставаясь тем же самым у ближайшей к ней следующей четной $(n+l)$ -группы (см. таблицу).

Максимальное возможное значение l
при заданной сумме $n+l$ и емкость
соответствующих $(n+l)$ -групп

$n+l$	$\frac{(n+l)-1}{2}$	$l_{\text{макс}}$	Емкость $(n+l)$ -групп
1	0	0	2
2	$\frac{1}{2}$	0	2
3	1	1	8
4	$1\frac{1}{2}$	1	8
5	2	2	18
6	$2\frac{1}{2}$	2	18
7	3	3	32
8	$3\frac{1}{2}$	3	32

Так как в пределах каждой $(n+l)$ -группы, согласно общему правилу, сначала заполняются подгруппы с максимальным для данной $(n+l)$ -группы значением орбитального квантового числа, то первый электрон с данным $l = l_x$ должен в соответствии с этим правилом появляться непосредственно вслед за окончанием заполнения каждой четной $(n+l)$ -группы. Поэтому для определения Z_l как функции от l надо найти общее число нетождественных квантовых состояний со значениями суммы $n+l$, меньшими нечетной суммы $n+l$, отвечающей условию

$$l_x = \frac{n+l-1}{2} \quad \text{или} \quad n+l = 2l_x + 1. \quad (3)$$

Другими словами, необходимо найти общее число нетождественных квантовых состояний со значениями $n+l$ не превышающими $n+l = 2l_x$.

Число нетождественных квантовых состояний с одним значением суммы $n + l$, как было указано в работах [12, 15] и более подробно обосновано в работе [20], равно для нечетных значений $n + l$

$$\sum_{l=0}^{\frac{n+l-1}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+l+1)^2; \quad (4)$$

для четных значений $n + l$

$$\sum_{l=0}^{\frac{n+l-2}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+l)^2. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что для двух смежных $(n + l)$ -групп, одна из которых имеет четное значение $n + l$, а другая на единицу меньшее нечетное значение этой суммы, число нетождественных квантовых состояний равно $(n + l)^2$, где $n + l$ — соответствующее *четное* значение суммы главного и орбитального квантовых чисел одной из этих двух $(n + l)$ -групп.

Общее же число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n + l$, не превышающими $n + l = 2l_x$, соответственно равно

$$\sum_{l=0}^{l_x} (2l)^2 = \frac{l_x(2l_x+1)(2l_x+2)}{3}. \quad (6)$$

Выражение (6), дает, таким образом, максимальное число электронов, могущих занять уровни со всеми значениями $n + l$, меньшими, чем $2l_x + 1$. Следующий электрон, согласно сформулированному выше правилу, должен будет занять уровень со значением $l = l_x$ и $n + l = 2l_x + 1$. Отсюда

$$Z_l = \frac{l(2l+1)(2l+2)}{3} + 1. \quad (7)$$

Вычисленные по уравнению (8) значения Z_l для первого s -, p -, d - и f -электрона * равны соответственно 1, 5, 21 и 57. Сравнивая выражение (7) для Z_l с уравнением (1) статистической модели, можем написать

$$\text{уравнение (1): } Z_l = 0,155 (2l + 1) (2l + 1) (2l + 1);$$

$$\text{уравнение (7): } Z_l = 0,167 (2l) (2l + 1) (2l + 2) + 1.$$

Уравнению (7) можно также придать форму

$$Z_l = \gamma(l) (2l + 1)^3, \quad (8)$$

где

$$\gamma(l) = 0,333l \frac{2l + 2}{(2l + 1)^2} + \frac{1}{(2l + 1)^3}. \quad (9)$$

Вычисление $\gamma(l)$ по уравнению (9) дает

l	0	1	2	3
$\gamma(l)$	1,000	0,185	0,168	0,166

Таким образом, уравнение (8) оказывается весьма близким к полученному Иваненко и Лариным [59] на основе статистической модели Томаса — Ферми — Дирака (с учетом обменной поправки)

$$Z_l = \gamma(Z_l) (2l + 1)^3, \quad (10)$$

отличаясь от него тем, что вместо функции $\gamma(Z_l)$ в формуле (8) фигурирует функция $\gamma(l)$, благодаря чему зависимость Z_l от l становится явной.

В другой работе [17] было показано, что последовательность заполнения $(n + l)$ -групп тесно связана с тем обстоя-

* Заметим, что тождественное (7) уравнение для Z_l может быть также получено из формулы Хакала [47], являющейся по существу математическим выражением сформулированного ранее [12] правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп:

$$Z = \frac{(n + l)(n + l + 1)(n + l + 2)}{6} + \frac{(n + l + 1)[1 - (-1)^{n+l}]}{4} - 2(l + 1)^2 + N,$$

где Z — атомный номер элемента, n — главное и l — орбитальное квантовые числа подгруппы уровней, заполняемой электронами на том участке периодической системы, к которому относится этот элемент, и N — число электронов с данными n и l в нейтральном невозбужденном атоме. Для того чтобы по этой формуле найти Z_l , следует сначала заменить в ней $n + l$ на $n_r + 2l + 1$, а затем принять $n_r = 0$ и $N = 1$.

тельством, что уровни энергии внешних электронов много-электронного атома в области состояний, включающей основное и близкие к основному возбужденные состояния, находятся в большей зависимости от суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$, чем от n . Сопоставляя этот факт с далеко идущим соответствием между выражениями Z_l в виде функции от l , полученными на основе статистического метода и на основе общего правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, можно прийти к заключению, что это правило * отражает существенную черту глубокой взаимосвязи между периодическим законом и строением электронной оболочки атомов.

О ПЕРВЫХ ЭЛЕКТРОНАХ С ДАННЫМ l В НЕЙТРАЛЬНОМ АТОМЕ [24]

На основе сформулированного ранее [12, 15] правила, согласно которому заполнение электронных уровней в атомах с увеличением Z происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с большим l к подгруппам с меньшим l , было получено [22] следующее выражение для Z_l :

$$Z_l = \frac{2}{3} l(l + 1)(2l + 1) + 1. \quad (1)$$

Здесь l — орбитальное квантовое число и Z_l — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появиться один электрон с данным l .

В работе [22] было отмечено, что выражение (1) близко к выражениям для Z_l , полученным на основе статистической

* Пользуясь правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, можно получить выражения для значений Z , отвечающих началу заполнения не только первой s -, p -, d - и f -подгруппы уровней, но также второй, третьей и т. д. подгрупп с данным l . Так, например, для второй s -, p -, d - и f -подгруппы $Z_{II} = Z_I + 2(l + 1)^2$, где Z_{II} — атомный номер элемента, у которого должен появляться соответственно первый $2s$ -, $3p$ -, $4d$ - и $5f$ -электрон; для третьей s -, p и d -подгруппы (начало заполнения $3s$ -, $4p$ - и $5d$ -подгрупп), $Z_{III} = Z_{II} + 2(l + 2)^2$ и т. д. Порядковый номер подгруппы с данным l , указанный римской цифрой в индексе, равен здесь $n - l$.

теории Зоммерфельдом [58] и (с учетом обменной поправки) Иваненко и Лариным [59]:

Согласно работе [58]

$$Z_l = 0,155 (2l + 1)^3, \quad (2)$$

согласно работе [59]

$$Z_l = \gamma (Z_l) (2l + 1)^3;$$

$$\gamma (Z_l) = \frac{1}{6\pi} [0,02 \ln Z + 0,38]^{-\frac{3}{2}}. \quad (3)$$

Несложным преобразованием уравнение (1) можно привести к следующему виду, при котором более отчетливо выступает взаимоотношение между выражениями (2), (3) и (1):

$$Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (5 - 2l). \quad (4)$$

Это уравнение тождественно выражению (1) и является, таким образом, следствием упомянутого выше правила. Как видно из сопоставления уравнений (4) и (2), значения Z_l , отвечающие правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, отличаются от Z_l , вычисленных по уравнению Зоммерфельда, величиной коэффициента при $(2l + 1)^3$ (равного 0,166... вместо 0,155 и дополнительным членом $(5 - 2l)/6$, благодаря которому вычисленные по формуле (4) значения Z_l всегда целочисленны (табл. 1).

Т а б л и ц а 1
Сопоставление уравнений (2) и (4)

l	Уравнение (2)	Уравнение (4)		
	$Z_l = 0,155(2l+1)^3$	$\frac{1}{6} (2l+1)^3$	$\frac{1}{6} (5-2l)$	$Z_l = \frac{1}{6} (2l+1)^3 + \frac{1}{6} (5-2l)$
0	0,155	0,166...	0,833...	1
1	4,185	4,5	0,5	5
2	19,375	20,833...	0,166...	21
3	53,165	57,166...	-0,166...	57

Вычисленные по уравнению (4) значения Z_l точно совпадают с фактическими для $l = 0$, $l = 1$ и $l = 2$. В случае

$l = 3$ уравнение (4) дает $Z_l = 57$. В действительности у лантана ($Z = 57$) еще нет f -электронов; однако в электронной оболочке непосредственно следующего за лантаном церия ($Z = 58$) появляется не один, а сразу два f -электрона. Поэтому, если Z_l определять как атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появляться один электрон с данным l , то не только лантан, но, строго говоря, и церий не удовлетворяют этому определению.

Полное совпадение вычисленных и наблюдаемых значений Z может быть получено при несколько видоизмененной постановке задачи, а именно: пусть 2Z_l — атомный номер элемента, в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома которого должны находиться два электрона с данным l . Тогда из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп вытекает, что ${}^2Z_l = Z_l + 1$, и, принимая во внимание уравнения (1) и (4),

$${}^2Z_l = \frac{2}{3} (2l + 1) (l + 1) l + 2 \quad (5)$$

или

$${}^2Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (11 - 2l). \quad (6)$$

Вычисленные по уравнению (5) значения 2Z_l приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Вычисление 2Z_l по уравнению (6)

l	$\frac{1}{6} (2l + 1)^3$	$\frac{1}{6} (11 - 2l)$	${}^2Z_l = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 + \frac{1}{6} (11 - 2l)$	Элемент
0	0,166...	1,833...	2	He ($Z=2$)
1	4,5	1,5	6	C ($Z=6$)
2	20,833...	1,166...	22	Ti ($Z=22$)
3	57,166...	0,833...	58	Ce ($Z=58$)

В последнем столбце табл. 2 показан элемент, в электронной оболочке атомов которого появляются первые два электрона с данным l . Как видно, вычисленные значения 2Z_l во всех случаях совпадают с фактическими. Таким образом, на основе правила последовательного заполнения

$(n + l)$ -групп могут быть получены выражения, позволяющие довольно точно отразить количественную сторону некоторых закономерностей, относящихся к изменению строения электронной оболочки атомов с увеличением Z .

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФОРМУЛЫ ТИТЦА ДЛЯ ЧИСЛА ЗАПОЛНЕННЫХ l -ПОДГРУПП В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [152]

Недавно Титц [62], используя предложенное им ранее [60] приближение функции Томаса — Ферми $\phi_0(x)$, получил на основе статистической модели атома новую модификацию выражения для числа N_l электронов, заполняющих в атоме уровни с данным значением орбитального квантового числа l :

$$N_l = \frac{8}{3} [l^3 - (l + 1)^3] + (48Z)^{1/3} [(l + 1)^2 - l^2]. \quad (1)$$

Преобразование этого уравнения позволяет получить очень простое описание зависимости между атомным номером элемента Z и числом заполненных l -подгрупп в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома благодаря возможности вынесения за скобки общего множителя $(2l + 1)$ главных членов правой части уравнения (1). А именно:

$$N_l = (48Z)^{1/3} (2l + 1) - \frac{8}{3} (l + 1) (2l + 1) - \frac{8}{3} l^2. \quad (2)$$

Число заполненных l -подгрупп равно частному от деления N_l на максимальное число электронов, способных занять без нарушения запрета Паули уровни одной подгруппы с данным l . Обозначим эту величину n_l , т. е.

$$n_l = \frac{N_l}{2(2l + 1)}. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует, что

$$n_l = 1,817Z^{1/3} - 1,333 \left(1 + l + \frac{l^2}{2l + 1} \right). \quad (4)$$

Так как в этом выражении один из членов зависит только от Z и второй — только от l , то разность между числом за-

полненных l -подгрупп для любой пары значений l должна быть в подобной модели независимой от Z . В частности, из уравнения (4) вытекает, что

$$n_s - n_l = 1,333l \left(1 + \frac{l}{2l+1} \right), \quad (5)$$

где n_s — число заполненных s -подгрупп и n_l — соответственно число заполненных p -, d - или f -подгрупп.

Еще более простое решение той же задачи дает вторая формула Титца

$$N_k = 4(6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right] \quad \text{при} \quad k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \quad (6)$$

Приняв во внимание, что $k = l + \frac{1}{2}$ и произведя аналогичное преобразование, получим

$$n_s - n_k = 2k - 1 \quad \text{или} \quad n_s - n_l = 2l. \quad (7)$$

Выражения (5) и (7) дают хотя и несколько различные, но близкие по величине значения разности $n_s - n_l$ (см. таблицу).

Разность между числом заполненных
электронами s -, p -, d - и f -подгрупп
в статистической модели атома

$n_s - n_l$	Вычислено по уравнениям	
	(5)	(7)
$n_s - n_p$	1,77	2
$n_s - n_d$	3,73	4
$n_s - n_f$	5,71	6

Формально равенства (5) или (7) должны бы соблюдаться согласно уравнениям (1) или (6) при любых значениях Z , однако физический смысл эти равенства имеют, конечно, лишь в той области, где входящие в соответствующие выражения величины n_l положительны*.

Вытекающий из анализа статистической модели вывод об инвариантности, независимости от Z [в той области, где

* Ибо отрицательные значения N_l (или N_k), которые дают уравнения (1) и (6) для малых Z при $l > 0$ (или при $k > \frac{1}{2}$), фиктивны.

n_l по уравнению (4) больше нуля] величины разности между числом заполненных l -подгрупп для любой пары значений l не вполне согласуется с эмпирическими данными о распределении атомных электронов. Это объясняется тем, что полученные на основе статистической модели уравнения (1) и (6) не отражают *ступенчатости* изменения N_l с увеличением Z , обусловленной очередностью заполнения групп и подгрупп электронных уровней. Характерно, однако, что существование общей закономерности, определяющей последовательность заполнения $(n + l)$ -групп на всем протяжении периодической системы, приводит и для групповой модели электронной оболочки к относительной устойчивости величины разности $n_s - n_l$. Эта устойчивость выражается в том, что фактические значения данной разности (при заданном l и в области, где $n_l > 0$) ограничены довольно узкими рамками, в пределах которых происходит периодическое, повторяющееся в определенной последовательности с увеличением Z изменение величины $n_s - n_l$. Границы такого изменения могут быть предсказаны на основе общего правила, которому подчиняется очередность заполнения электронных уровней атомов. Опуская вывод, приведем здесь лишь результаты, вытекающие в данном отношении из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12, 15]. Согласно этому правилу, должны соблюдаться следующие условия:

$$\begin{aligned} 1 &\leq (n_s - n_p) \leq 2 \quad \text{при } n_p > 0; \\ 3 &\leq (n_s - n_d) \leq 4 \quad \text{при } n_d > 0; \\ 5 &\leq (n_s - n_f) \leq 6 \quad \text{при } n_f > 0. \end{aligned} \quad (8)$$

В общем виде вместо выражений (8) можем написать

$$2l - 1 \leq (n_s - n_l) \leq 2l \quad \text{при } n_l > 0. \quad (9)$$

Как видно из сопоставления выражений (8) и (9) с данными таблицы, рассчитанные на основе статистической модели значения $n_s - n_l$ или совпадают с верхней границей этой разности по выражению (9) или весьма близки к ней. Что касается эмпирических значений, то в подавляющем большинстве случаев они совершенно точно совпадают с тем, что предсказывается правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Ранее было отмечено [22—24], что выражение величины Z_l , отвечающей первому появлению атомных электронов

с данным l , полученное на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, очень близко по своей форме к аналогичным же выражениям статистической теории. Применительно к рассмотренному здесь вопросу мы можем также констатировать наличие определенного соответствия между выводами статистической теории относительно независимости от Z значений разности $n_s - n_l$ и границами того сравнительно узкого интервала значений этой разности, за пределы которого они не должны выходить (при данном l и при $n_l > 0$), согласно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

К ОБОСНОВАНИЮ ПРАВИЛА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ ($n + l$)-ГРУПП [145]

Как указывалось ранее [21—24], решение задачи о первом появлении атомных электронов с данным l на основе статистической теории [58, 59] приводит к выражениям, которые не только численно, но и по своей математической форме близки к аналогичным же выражениям, вытекающим из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12, 15]. В связи с этим возникает вопрос, нельзя ли само это правило, которое было сформулировано в результате обобщения эмпирических данных о распределении электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов, обосновать также и теоретически, взяв за основу статистическую модель атома.

Воспользовавшись уравнением статистической теории [79] для модели Томаса — Ферми

$$N_k = 2 (6Z/\pi^2)^{1/3} k \int [x\varphi_0(x) - (4/3\pi Z)^{2/3} k^2]^{1/2} \frac{dx}{x} \quad (1)$$

и приближением для функции $\varphi_0(x)$ [60]

$$\varphi_0(x) = (1 + ax)^{-2}, \quad a = (\pi/8)^{2/3}, \quad (2)$$

Титц [61] получил следующее описание зависимости между Z и числом N_k электронов, заполняющих в атоме уровни с данным значением квантового числа k ($k = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ и т. д.):

$$N_k = 4 (6Z)^{1/3} k [1 - (4/3Z)^{1/3} k]. \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что, приняв $k = l + \frac{1}{2}$, уравнение (3) можно преобразовать в

$$N_l = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2. \quad (4)$$

Границам интервалов Z , в пределах которых статистическая модель предсказывает заполнение каждой отдельной подгруппы с данным l , на графике $N_l = f(Z)$ отвечают точки пересечения кривой N_l с линиями, идущими параллельно оси Z при значениях ординаты N_l , кратных $2(2l + 1)$. Уравнение (4) позволяет найти общее выражение для этих точек пересечения, а именно

$$N_l = 2(2l + 1)(x - 1), \text{ если } Z = \frac{1}{6}(2l + x)^3, \quad (5)$$

где x — порядковый номер подгруппы с данным l , заполнение которой в рассматриваемой модели должно произойти в интервале

$$\frac{1}{6}(2l + x)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(2l + x + 1)^3. \quad (6)$$

Так как порядковый номер подгруппы с данным l равен $n - l$ и, следовательно, $2l + x = n + l$, то выражение (6) равносильно

$$\frac{1}{6}(n + l)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(n + l + 1)^3. \quad (7)$$

Отсюда следует, что в статистической модели атома, для которой справедливы соотношения (1)—(3), заполнение совокупности подгрупп с данным значением $n + l$ должно иметь место в границах между $Z = \frac{1}{6}(n + l)^3$ и $Z = \frac{1}{6}(n + l + 1)^3$. Другими словами, этим доказывается, что в статистической модели $(n + l)$ -группы квантовых уровней должны заполняться последовательно — от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n + l$, т. е. в той очередности, которая диктуется правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Граничные значения Z в выражении (7) весьма близки к эмпирическим, но не вполне точно совпадают с ними; это

связано со статистическим характером теории, лежащей в основе рассмотренной модели. Более точно описание границ интервала, на протяжении которого в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов происходит заполнение всех уровней с данным значением $n + l$, вытекающее из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, имеет вид

$$\frac{1}{6} (n + l)^3 + (n + l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] \leq Z \leq \\ \leq \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right]. \quad (8)$$

Дополнительные члены, фигурирующие в выражении (8) и отсутствующие в выражении (7), можно рассматривать здесь как поправку к полученному на основе статистической модели описанию (7) с учетом целочисленности Z и условия сохранения равенства Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме.

ОБ ОЧЕРЕДНОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ ($n + l$)-ГРУПП В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [153]

Одной из задач, поддающихся решению на основе статистической теории атома, является описание зависимости между зарядом ядра Z и числом N_l электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни с заданным значением орбитального квантового числа [101]. Частный случай решения этой задачи представляет теоретический расчет значений Z , при которых должно начинаться заполнение уровней с данным l , другими словами, при которых в электронной оболочке атома (в основном состоянии) должен появляться первый s -, p -, d - или f -электрон.

Было предложено несколько способов подобного расчета, основанных на анализе статистической модели [58, 59, 101, 137, 138] без учета или с учетом обменного взаимодействия электронов (модель Томаса — Ферми или Томаса — Ферми — Дирака). Большинство из них дает хотя и не вполне точное, но более или менее удовлетворительное решение задачи о первом появлении с разной степенью приближения

к эмпирическим данным о распределении электронов в основном состоянии атомов. Однако было отмечено [154], что близость эмпирических и теоретически рассчитанных значений Z для первого появления s -, p -, d - и f -электронов нельзя считать достаточно надежным критерием оценки той или иной модификации статистической модели и что при этом надо учитывать соответствие между эмпирическими данными и общим ходом кривых зависимости $N_l = f(Z)$ во всей той области, где $N_l > 0$, а не только при $N_l = 0$ или $N_l = 1$, которые относятся к точкам, лежащим в месте пересечения этих кривых с осью абсцисс (или вблизи от него).

Затруднения, возникающие на пути такого более общего сравнения, связаны с тем, что описание зависимости $N_l = f(Z)$ на основе статистической модели дает плавные кривые, тогда как фактически эта зависимость имеет ступенчатый характер, обусловленный очередностью заполнения групп и подгрупп электронных уровней. Поэтому все же было важно опираться при таком сравнении на какие-то определенные точки кривых $N_l = f(Z)$, которые располагались бы в более широкой области $N_l > 0$, отражали общий ход этих кривых и в то же время имели бы прямое отношение к границам заполнения электронами тех или иных групп или подгрупп уровней. Такие точки могут быть определены при помощи некоторого обобщения решения задачи о первом появлении на основе статистической модели атома в несколько более широком плане, чем это делалось раньше.

Автором настоящей работы было показано [25], что описание ступенчатых зависимостей между атомным номером элемента Z и распределением электронов в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов может быть дано при помощи определения граничных значений Z , при которых происходит переход от заполнения электронами одной группы или подгруппы квантовых уровней к заполнению другой, новой группы или подгруппы. Воспользуемся здесь следующими введенными ранее [107, 109] для подобных граничных значений символами.

Пусть 0Z_a — максимальное значение Z , при котором в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома еще не должно быть электронов, заполняющих квантовые уровни с данным a , отвечающим или значению одного из квантовых чисел (главного, орбитального, радиального), или определенному сочетанию значений двух из них, или же значению некоторой функции этих квантовых чисел. Обо-

значим ${}_aZ$ минимальное значение, при котором в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов все уровни с данным a должны быть заполнены.

Если известно общее правило, которому подчиняется очередность заполнения квантовых уровней электронами, то на основе такого правила могут быть получены рациональные выражения для граничных значений 0Z_a и ${}_aZ$. Так, на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12, 15] автором получены [134] выражения для граничных значений ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$, отвечающих переходу от заполнения группы уровней с одним значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к заполнению такой же группы с другим значением $n + l$:

$${}^0Z_{n+l} = \frac{1}{6}(n+l)^3 + (n+l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right] \quad (1)$$

и

$$\begin{aligned} {}_{n+l}Z &= \frac{1}{6}(n+l+1)^3 + \\ &+ (n+l+1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Нетрудно убедиться в том, что рассчитанные по уравнениям (1) и (2) граничные значения ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$ совпадают, если сумма $n + l$ в уравнении (1) на единицу больше значения той же суммы в уравнении (2). Одноступенчатая зависимость между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в нейтральном невозбужденном атоме уровни $(n + l)$ -группы с данным значением $n + l$, описывается при помощи уравнений (1) и (2) для групповой модели* так:

$$N_{n+l} = 0, \text{ если } Z \leqslant {}^0Z_{n+l}, \quad (3)$$

$$N_{n+l} = Z - {}^0Z_{n+l}, \text{ если } {}^0Z_{n+l} \leqslant Z \leqslant {}_{n+l}Z, \quad (3a)$$

$$N_{n+l} = {}_{n+l}Z - {}^0Z_{n+l}, \text{ если } Z \geqslant {}_{n+l}Z. \quad (3b)$$

Это описание, вытекающее из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, дает весьма удовлетворительное совпадение вычисленных и эмпирических значений N_{n+l} на всем протяжении периодической системы [109].

* Групповой моделью мы называем модель атома, распределение электронов в которой предсказывается правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Покажем теперь, что статистическая модель атома позволяет прийти к выражениям для граничных значений ${}^0Z_{n+l}$ и $n+lZ$, весьма близким по своей форме к уравнениям (1) и (2), полученным на основе правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. Мы воспользуемся с этой целью следующей формулой Титца [61, 62], описывающей в явной форме зависимость между Z и N_k для статистической модели атома

$$N_k = 4 (6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right]. \quad (4)$$

Входящее в уравнение (4) в виде параметра квантовое число k принимает полуцелые значения $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots)$, а N_k — число электронов, заполняющих в атоме уровни с данным значением k . Раскрывая скобки и переходя к целым значениям орбитального квантового числа l (принимая при этом, что $k = l + \frac{1}{2}$), вместо уравнения (4) можем написать

$$N_l = 2 (2l + 1) (6Z)^{1/3} - 2 (2l + 1)^2, \quad (5)$$

откуда

$$\frac{N_l}{2 (2l + 1)} = (6Z)^{1/3} - (2l + 1). \quad (6)$$

Так как максимальное число эквивалентных электронов, заполняющих уровни одной подгруппы с данными l , равно $2(2l + 1)$, то очевидно, что величины Z , отвечающие в уравнении (6) целым значениям отношения $N_l/2(2l + 1)$, можно рассматривать как предсказываемые статистической моделью граничные значения, определяющие те интервалы Z , в пределах которых должно происходить заполнение первой, второй и т. д. подгрупп уровней с данным l .

Обозначим теперь x — порядковый номер подгруппы с данным l и ${}^0Z_{l,x}$ — граничное значение Z , при котором отношение $N_l/2(2l + 1)$ по уравнению (6) целочисленно и равно нулю, если $x = 1$, равно единице, если $x = 2$ и т. д., или в общем виде

$$\frac{N_l}{2 (2l + 1)} = x - 1. \quad (7)$$

Подставив правую часть уравнения (7), в левую часть уравнения (6) и решая его по отношению к Z , получим:

$${}^0Z_{l,x} = \frac{1}{6} (2l + x)^3. \quad (8)$$

Аналогично для ${}_{l,x}Z$ будем иметь

$${}_{l,x}Z = \frac{1}{6} (2l + x + 1)^3. \quad (9)$$

Приняв далее во внимание, что порядковый номер подгруппы с данным l равен разности между значениями главного и орбитального квантовых чисел соответствующей подгруппы ($x = n - l$), уравнения (8) и (9) можно преобразовать:

$${}^0Z_{n+l} = \frac{1}{6} (n + l)^3 \quad (10)$$

и

$${}_{n+l}Z = \frac{1}{6} (n + l + 1)^3. \quad (11)$$

Здесь ${}^0Z_{n+l}$ отвечает нижней, а ${}_{n+l}Z$ — верхней границе того интервала, в котором согласно уравнению (5) статистической моделью атома предсказывается заполнение подгрупп, принадлежащих к $(n + l)$ -группе с данной суммой главного и орбитального квантовых чисел. Как видно из выражений (10) и (11), эти границы одинаковы для всех подгрупп одной и той же $(n + l)$ -группы.

Таким образом, статистическая модель атома в той ее модификации, для которой Титц получил уравнение (4), приводит к выводу, что $(n + l)$ -группы (т. е. такие совокупности квантовых уровней, которые включают все подгруппы с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел) должны заполняться последовательно. Этот вывод важен в том отношении, что он совпадает с той частью правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, согласно которой заполнение электронных уровней атомов с увеличением Z происходит от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$.

Из сравнения уравнений (10) с (1) и (11) с (2) видно, что различия между ними сводятся к наличию в правой части уравнений (1) и (2) дополнительного члена, благодаря которому рассчитанные по уравнениям (1) и (2) граничные значения Z всегда целочисленны. Как показывает сопоставле-

Граничные значения Z , определяющие последовательность заполнения $(n+l)$ -групп, рассчитанные на основе статистической и групповой модели атома

$n+l$	${}^{\circ}Z_{n+l}$		$n+lZ$	
	по уравнению (10)	по уравнению (1)	по уравнению (11)	по уравнению (2)
1	0,166...	0	1,333	2
2	1,333...	2	4,5	4
3	4,5	4	10,666...	12
4	10,666...	12	20,833...	20
5	20,833...	20	36,0	38
6	36,0	38	57,166...	56
7	57,166...	56	85,333...	88
8	85,333...	88	121,5	120

ние, приведенное в таблице, разница между граничными значениями Z , рассчитанными по уравнениям (1) и (2), с одной стороны, и по уравнениям (10) и (11), с другой, сравнительно невелика. При оценке этих расхождений надо иметь в виду, что строгий расчет N_l или N_{n+l} (как и других подобных им величин N_a для нейтрального атома) требует, чтобы при целых значениях Z соблюдалось условие

$$\frac{1}{Z} \sum N_a = 1, \quad (12)$$

где суммирование производится по всем тем a , при которых величины N_a положительны. Нетрудно убедиться, что уравнение (5) этому условию со всей строгостью не отвечает. Поэтому в принципе рассчитанные по уравнению (5) для статистической модели значения N_l , равно как и граничные значения Z , надо считать подлежащими некоторой корректировке с учетом целочисленности Z и необходимости соблюдения условия (12) для нейтральных атомов. Подобного рода коррективы, по-видимому, должны были бы в еще большей степени сблизить границы заполнения $(n+l)$ -групп, предсказываемые статистической моделью и уравнениями (1) и (2), вытекающими из правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. При этом зависимость N_{n+l} от Z в статистической модели приблизилась бы к описанию (3)—(3б), представляющему собой математическое выражение того правила, что $(n+l)$ -группы должны заполняться (с увеличением Z) последовательно, от групп с меньшим значением $n+l$ к группам с большим значением $n+l$.

В ы в о д ы

1. Обобщением задачи о первом появлении в ее приложении к статистической модели атома получено общее выражение для граничных значений Z , отвечающих тем интервалам, в пределах которых в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов должно происходить заполнение электронами первой, второй и т. д. подгрупп уровней с данным значением орбитального квантового числа l .

2. Показано, что статистическая модель атома в той ее модификации, для которой Титцем получено уравнение, описывающее в явной форме зависимость между Z и числом s -, p -, d -, и f -электронов, приводит к выводу о последовательности заполнения $(n + l)$ -групп.

3. Показано также, что выражения для граничных значений Z , отвечающих в статистической модели атома переходу от заполнения уровней одной $(n + l)$ -группы к заполнению уровней другой $(n + l)$ -группы, по своей математической форме близки к аналогичным же выражениям, полученным ранее на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

4. Отмечено, что для более строгого предсказания распределения атомных электронов на основе статистической модели необходимы были бы коррективы, учитывающие целочисленность Z и равенство Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме. Эти коррективы должны еще в большей степени сблизить описание распределения электронов, предсказываемое статистической моделью атома и правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

$(n + l)$ -ГРУППЫ В МОДЕЛИ ТОМАСА-ФЕРМИ [147]

Понятие об $(n + l)$ -группе как о совокупности, включающей все состояния с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, было введено автором [12, 15, 17, 19] при обобщении некоторых закономерностей, относящихся к теории периодической системы элементов *

* Сложение квантовых чисел n и l при описании периодической системы и очередности заполнения электронных уровней атомов было применено Ю-Та [3]; в последующем им пользовались и другие авторы [4, 7, 33, 47], но только после введения понятия об $(n + l)$ -группе на этой основе было развито последовательное решение общей задачи о зависимости между Z и распределением атомных электронов.

в ее связи со спектрами и строением электронной оболочки атомов. Оперирование понятием об $(n + l)$ -группе позволило дать строгую формулировку общего правила, которому подчиняется последовательность заполнения электронных уровней атомов с увеличением Z , и получить на этой основе рациональное решение многочисленных частных задач, возникающих при рассмотрении зависимости между Z и распределением атомных электронов [20—25, 83, 107, 109, 133, 120]. Позднее было показано [145], что последовательность заполнения $(n + l)$ -групп можно предсказать теоретически, взяв за основу модель Томаса — Ферми, для которой Титцем [61, 62] получено следующее выражение зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в атоме

$$N_k = 4 (6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right] \text{ при } k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots, \text{ и т. д.} \quad (1)$$

Переходя к целочисленным значениям орбитального квантового числа l и принимая во внимание, что отрицательные значения N_l фиктивны, вместо уравнения (1) можем написать

$$N_l(Z) = \begin{cases} 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1), & \text{если } Z \geq \frac{1}{6}(2l + 1)^3, \\ 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6}(2l + 1)^3. \end{cases} \quad (2)$$

Согласно выражению (2), заполнение совокупности уровней с данным значением $n + l$ в рассматриваемой модели должно происходить [145] в интервале

$$\frac{1}{6}(n + l)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(n + l + 1)^3, \quad (3)$$

Однако, как отмечалось в работе [145], границы интервала (3) не вполне строго совпадают с действительными границами заполнения $(n + l)$ -групп. В табл. 1 приведены вычисленные в соответствии с выражением (3) граничные значения Z для $n + l = 1, 2, 3 \dots$ и т. д. Как видно из табл. 1, эти значения не целочисленны, а длина интервала, в пределах которого описанием (2) предсказывается заполнение уровней, принадлежащих к соответствующей $(n + l)$ -

Таблица 1

Емкость $(n+l)$ -групп и длина соответствующих им интервалов, вычисленная по формуле (3)

$n+l$	Интервал значений Z по формуле (3)	Длина интервала по формуле (3)	N_{n+l} (макс) по формуле (4)	Разность между длиной интервала по формуле (3) и величиной N_{n+l} (макс)
1	$0,666... \leq Z \leq 1,333...$	1,166...	2	$-0,833...$
2	$1,333... \leq Z \leq 4,5$	3,166...	2	$+1,166...$
3	$4,5 \leq Z \leq 10,666...$	6,166...	8	$-1,833...$
4	$10,666... \leq Z \leq 20,833...$	10,166...	8	$+2,166...$
5	$20,833... \leq Z \leq 36,0$	15,166...	18	$-2,833...$
6	$36,0 \leq Z \leq 57,166...$	21,166...	18	$+3,166...$
7	$57,166... \leq Z \leq 85,333...$	28,166...	32	$-3,833...$

группе, не совпадает с емкостью $(n + l)$ -группы, т. е. с максимальным числом N_{n+l} (макс) электронов, способных занять в атоме без нарушения запрета Паули уровни с данным значением $n + l$; величина N_{n+l} (макс) определяется, как известно, следующей формулой:

$$N_{n+l}(\text{макс}) = \frac{1}{2} \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2. \quad (4)$$

К предсказаниям статистической теории атома обычно не предъявляют особенно высоких требований в отношении совпадения с эмпирическими данными о распределении электронов в связи с тем, что при построении самой модели не учитываются детали образования электронных групп и подгрупп [79]. Однако в данном конкретном случае оказывается возможным улучшить это соответствие, если в описание зависимости между Z и $N_l(Z)$ ввести поправку на нормировку общего числа электронов в атоме. В самом деле, суммируя $N_l(Z)$ по всем значениям l от $l = 0$ до некоторого максимального значения $l = l_{\text{макс}}$, при котором $N_l(Z)$ больше нуля, в соответствии с описанием (2) получим

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{l_{\text{макс}}} N_l(Z) &= 2(l_{\text{макс}} + 1)^2 (6Z)^{1/3} - \\ &- \frac{2}{3} \left[4(l_{\text{макс}} + 1)^3 - (l_{\text{макс}} + 1) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

при условии, что

$$\frac{1}{6}(2l_{\text{макс}} + 1)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(2l_{\text{макс}} + 3)^3. \quad (5a)$$

Т а б л и ц а 2
Интервалы значений Z и соответствующие им
выражения для суммы N_l

$l_{\text{макс}}$	Интервал значений Z по формуле (5a)	Выражение для $\Sigma N_l(Z)$ по формуле (5)
0	$0,166... \leq Z \leq 4,5$	$2(6Z)^{1/3} - 2$
1	$4,5 \leq Z \leq 20,833...$	$8(6Z)^{1/3} - 20$
2	$20,833... \leq Z \leq 57,166...$	$18(6Z)^{1/3} - 70$
3	$57,166... \leq Z \leq 121,5$	$32(6Z)^{1/3} - 168$

В табл. 2 приведены границы этих интервалов Z и отвечающие каждому из них выражения для суммарного числа электронов. Легко убедиться в том, что суммирование $N_l(Z)$ по уравнению (5) в общем случае не дает величины $\Sigma N_l(Z)$ равной Z . Размеры и характер нарушения этого равенства иллюстрирует рис. 1. Таким образом, хотя описание (1) и соответственно (2) получено на основе статистической модели нейтрального атома, само это описание в конечном счете условию нейтральности атома не удовлетворяет. Это дает основание к введению, исходя из чисто теоретических соображений, такой коррективы в описание (2), которая гарантировала бы сохранение равенства Z суммарному числу электронов в атоме при любых Z . При помощи выражения (5), (5a) введем эту поправку следующим образом. Пусть

$$\sum_{l=0}^{l_{\text{макс}}} N_l(f(Z)) = Z \quad (6)$$

или при замене Z в уравнении (5) на $f(Z)$:

$$2(l_{\text{макс}} + 1)^2 [6f(Z)]^{1/3} - \frac{2}{3} [4(l_{\text{макс}} + 1)^3 - (l_{\text{макс}} + 1)] = Z, \quad (7)$$

откуда

$$f(Z) = \frac{1}{6} \left[\frac{Z}{2(l_{\text{макс}} + 1)^2} + \frac{4}{3} (l_{\text{макс}} + 1) - \frac{1}{3(l_{\text{макс}} + 1)} \right]^3 \quad (8)$$

при условии, что

$$\frac{1}{6} (2l_{\text{макс}} + 1)^3 \leq f(Z) \leq \frac{1}{6} (2l_{\text{макс}} + 3)^3. \quad (8a)$$

Значения $f(Z)$ по уравнению (8) довольно близки к Z . Величина разности $f(Z) - Z$ изменяется в зависимости от Z аналогично изменению разности $Z - \Sigma N_l(Z)$, представленному на рис. 1. Заменяв переменную Z в выражении (2) на

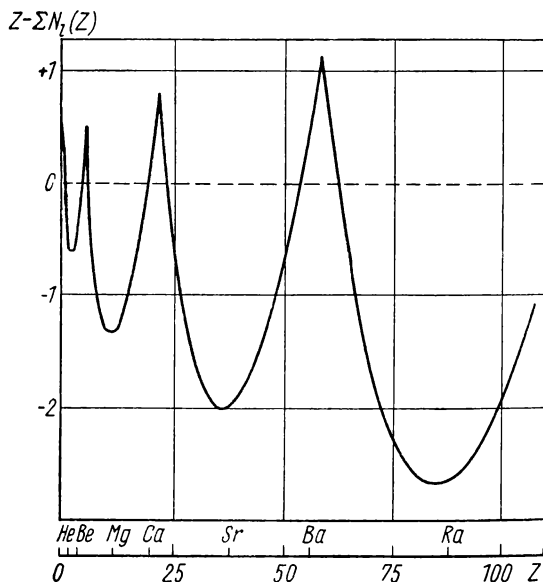


Рис. 1. Изменение величины разности между Z и суммой $\Sigma N_l(Z)$ по формуле (5) в зависимости от Z .

$f(Z)$, мы получим новое, вытекающее из модели Томаса — Ферми выражение зависимости N_l от Z , аналогичное выражению (2), но удовлетворяющее условию нейтральности атома

$$N_l = \begin{cases} 2(2l+1)[6f(Z)]^{1/3} - 2(2l+1)^2, & \text{если } f(Z) \geq \frac{1}{6}(2l+1)^3. \\ 0, & \text{если } f(Z) \leq \frac{1}{6}(2l+1)^3. \end{cases} \quad (9)$$

Зависимость N_l от Z , отвечающая этому описанию, показана на рис. 2. По оси ординат на этом рисунке отложены относительные величины, представляющие собой частное от деления N_l на $2(2l + 1)$. Как видно из рис. 2, введение нормирующей поправки приводит к замене кривых, описывающих зависимость между Z и N_l по формуле Титца, ломаными линиями. Точкам, в которых происходит изменение наклона

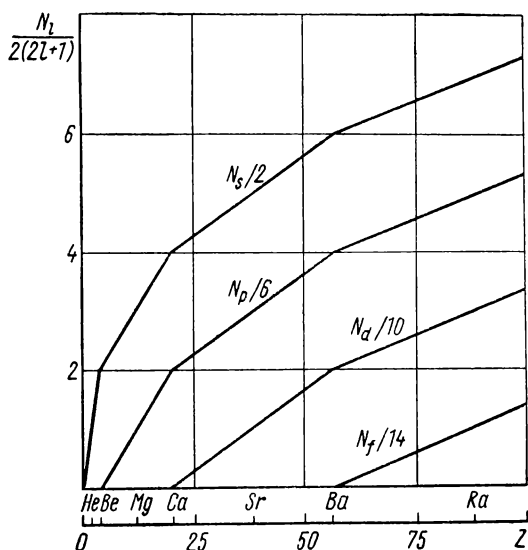


Рис. 2. Зависимость между Z и N_l , предсказываемая моделью Томаса — Ферми при введении поправки на нейтральность атома.

этих линий к оси абсцисс, отвечают граничные значения Z соответствующие выражению (8а). Пользуясь выражениями (8), (8а) и (9), мы можем теперь найти новое (с учетом поправки на нейтральность атома) выражение и для границ интервала, в пределах которого на основе модели Томаса — Ферми предсказывается заполнение совокупности уровней с данным значением $n + l$. А именно, из условия (9) следует, что

$$N_l = 2(2l + 1)(x - 1), \quad \text{если} \quad f(Z) = \frac{1}{6}(2l + x)^3, \quad (10)$$

где x — порядковый номер подгруппы с данным l . Заполнение каждой такой подгруппы предсказывается здесь в интервале значений Z , отвечающем условию

$$\frac{1}{6} (2l + x)^3 \leq f(Z) \leq \frac{1}{6} (2l + x + 1)^3. \quad (11)$$

Подставляя правую часть уравнения (8) вместо $f(Z)$ в выражение (11) и принимая во внимание, что $2l + x = n + l$, а также, что максимальное значение l при данной сумме $n + l$ равно

$$\frac{1}{2} \left[n + l - \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - 1 \right],$$

после соответствующих преобразований можем написать

$$\begin{aligned} & \frac{1}{6} (n + l)^3 + (n + l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] \leq Z \leq \\ & \leq \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + (n + l + 1) \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

Выражение (12) дает, таким образом, вытекающее из статистической модели описание границ интервала, в пределах которого должно происходить заполнение подгрупп, принадлежащих к одной $(n + l)$ -группе с данным значением $n + l$.

Нетрудно видеть, что это скорректированное с учетом поправки на нейтральность атома описание интервала значений Z , на протяжении которого статистической моделью предсказывается заполнение совокупности электронных уровней с данным значением $n + l$, тождественно описанию того же интервала, полученному ранее независимо на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [104, 107, 109]. Граничные значения Z в выражении (12) всегда целочисленны, а длина интервалов между ними совпадает с емкостью соответствующих $(n + l)$ -групп по формуле (4). Эти граничные значения полностью совпадают также и с эмпирическими данными о последовательности заполнения $(n + l)$ -групп электронных уровней атомов с увеличением атомного номера.

О НОВОЙ ФОРМЕ ВЫРАЖЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ Z И ЧИСЛОМ s -, p -, d - И f -ЭЛЕКТРОНОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [155]

Зависимость между атомным номером элемента и числом N_l электронов, заполняющих в статистической модели атома уровни с данным значением орбитального квантового числа l , описывается, как известно, плавными кривыми, отвечающими непрерывному возрастанию величины N_l с увеличением Z в той области, где N_l больше нуля [101, 154, 61, 62]. Эта форма не вполне согласуется с эмпирическими данными о распределении атомных электронов, ибо в действительности имеет место чередование заполнения электронных групп и подгрупп, что приводит к ступенчатому характеру изменения N_l с увеличением атомного номера элемента. Однако, несмотря на это расхождение, некоторые частные вопросы теории периодической системы элементов, относящиеся к зависимости между Z и распределением атомных электронов, получили довольно удовлетворительное освещение на основе статистической модели. К ним относится, например, известное решение задачи о Z_l — атомном номере элемента, в электронной оболочке атомов которого должен появиться первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l . Решение этой задачи на основе статистической модели, данное впервые Ферми [101], явилось в свое время важным достижением статистической теории атома. Оно имело большое значение для физической теории периодической системы элементов, позволяя дать объяснение тем отступлениям от так называемого нормального порядка заполнения электронных уровней атомов, которые с точки зрения классической схемы последовательного заполнения электронных слоев (K , L , M , N ... и т. д.) рассматривались как аномалии, как неправильности периодической системы [79].

В работе [153] было показано, что при помощи статистической модели атома можно подойти к теоретическому обоснованию также и некоторых более общих закономерностей, определяющих связь между заполнением электронных уровней атомов с увеличением атомного номера и строением периодической системы элементов. А именно, исходя из уравнений статистической теории оказалось возможным обосновать правило, согласно которому при увеличении Z

заполнение электронных уровней в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов должно происходить последовательными $(n + l)$ -группами — от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением этой суммы. Это правило было сформулировано ранее на основе обобщения эмпирических данных об электронных конфигурациях атомов. Но для теории периодической системы элементов, несомненно, представляет большой интерес возможность вывести это общее правило из рассмотрения статистической модели. Такой вывод подчеркивает значение правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп для теории периодической системы элементов, равно как и вообще важность самого принципа группировки электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел и связанного с ним введения понятия об $(n + l)$ -группах.

Выражение для границ заполнения $(n + l)$ -групп, полученное на основе статистической модели [145, 153], по своей математической форме близко к описанию тех же границ, вытекающему непосредственно из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, хотя и не вполне строго с ним совпадает. Тогда же было высказано предположение, что соответствие между этими двумя выражениями для границ заполнения $(n + l)$ -групп может быть улучшено, если в решение задачи о зависимости между Z и N_i на основе статистической модели ввести коррективы, учитывающие целочисленность Z и условие сохранения равенства Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме. Можно показать, что такая корректива действительно улучшает соответствие между двумя независимыми способами предсказания границ заполнения $(n + l)$ -групп, приводя по существу к полному их совпадению. При этом оказывается, что введение такой коррективы вызывает своеобразное изменение общей формы описания зависимости между Z и N_i в статистической модели нейтрального атома. Настоящее сообщение имеет целью рассмотрение этой новой формы выражения зависимости N_i от Z , вытекающей из уравнений статистической теории, но отличающейся от ранее полученных на этой основе выражений введением поправки, предусматривающей в общем виде сохранение равенства Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме.

Напомним, что вывод о последовательном заполнении $(n + l)$ -групп в статистической модели нейтрального атома

был сделан при помощи преобразования следующей формулы Титца [61], полученной им для модели Томаса — Ферми:

$$N_k = 4 (6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right], \quad (1)$$

где k — азимутальное квантовое число, принимающее полуцелые значения $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2} \dots)$, и N_k — число электронов с данным значением k . В результате преобразования этой формулы с переходом к целым значениям орбитального квантового числа l уравнение (1) принимает вид

$$N_l = 2 (2l + 1) (6Z)^{1/3} - 2 (2l + 1)^2. \quad (2)$$

Если принять во внимание, что отрицательные значения N_l , которые дает вычисление N_l по формуле (2), когда $(6Z)^{1/3} < 2l + 1$, фиктивны, то вместо уравнения (2) надо написать

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6} (2l + 1)^3 \\ 2 (2l + 1) (6Z)^{1/3} - 2 (2l + 1)^2, & \\ & \text{если } Z \geq \frac{1}{6} (2l + 1)^3. \end{cases} \quad (3)$$

Введем обозначение $q = l_{\text{макс}} + 1$, где $l_{\text{макс}}$ — максимальное значение орбитального квантового числа, при котором величина N_l в соответствии с описанием (3) больше нуля. Пользуясь этим обозначением, найдем общее выражение для суммы величин N_l при данном Z :

$$\sum_{l=0}^{q-1} N_l = 2q^2 (6Z)^{1/3} - \frac{2}{3} (4q^3 - q). \quad (4)$$

Из выражения (3) следует, что значение q для соответствующих интервалов Z определяется условием

$$\frac{1}{6} (2q - 1)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6} (2q + 1)^3. \quad (5)$$

Уравнение (4) вместе с условием (5) не удовлетворяет условию нейтральности атома, ибо суммарное число электронов, рассчитанное по уравнению (4), не всегда равно величине Z . Отсюда следует, что описание (3), полученное на

основе статистической модели нейтрального атома, нуждается в корректировке, которая привела бы это описание в соответствие с условием нейтральности атома.

Надо подчеркнуть, что в данном случае идет речь не о какой-либо подгонке полученного на основе статистической теории математического описания к эмпирическим данным, а о поправке принципиального характера, вытекающей из существа физической модели нейтрального атома вообще.

Пользуясь уравнением (4) и условием (5), введем поправку на нейтральность атома в общем виде, заменяя переменную Z в уравнении (4) некоторой функцией от Z , удовлетворяющей условию равенства Z суммарному числу электронов. Тогда

$$Z = 2q^2 [6f(Z)]^{1/3} - \frac{2}{3} (4q^3 - q), \quad (6)$$

откуда

$$[6f(Z)]^{1/3} = \frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3} q - \frac{1}{3q}. \quad (7)$$

при условии, что

$$2q - 1 \leq [6f(Z)]^{1/3} \leq 2q + 1. \quad (8)$$

Переходя теперь от суммарного числа электронов снова к величинам N_l и пользуясь уравнением (7), подставим $f(Z)$ в качестве аргумента вместо Z в описание (3) зависимости N_l от Z . Такая замена приводит к новому выражению этой зависимости, при котором сумма N_l всегда остается равной Z :

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6} (2l+1)^3 - \frac{1}{6} (2l+1) \\ 2(2l+1) \left(\frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3} q - \frac{1}{3q} \right) - 2(2l+1)^2, & \\ \text{если } Z \geq \frac{1}{6} (2l+1)^3 - \frac{1}{6} (2l+1), \end{cases} \quad (9)$$

при условии, что

$$\frac{1}{6} (2q-1)^3 - \frac{1}{6} (2q-1) \leq Z \leq \frac{1}{6} (2q+1)^3 - \frac{1}{6} (2q+1). \quad (10)$$

В табл. 1 указаны интервалы значений Z , отвечающие, согласно выражению (10), величинам $l_{\text{макс}} = 0, 1, 2$ и 3 и соответственно $q = 1, 2, 3, 4$.

Т а б л и ц а 1

Интервалы значений Z , отвечающие выражению (10)

$l_{\text{макс}}$	q	Интервал значений Z
0	1	$0 \leq Z \leq 4$
1	2	$4 \leq Z \leq 20$
2	3	$20 \leq Z \leq 56$
3	4	$56 \leq Z \leq 120$

Подставляя соответствующие значения q в выражение (9), получим следующее описание зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели нейтрального атома, вытекающее из уравнения (3), но отличающееся от него введением поправки, предусматривающей сохранение равенства Z суммарному числу электронов.

Число s -электронов

$$N_s = \begin{cases} Z, & \text{если } 0 \leq Z \leq 4, \\ \frac{1}{4}(Z + 12), & \text{если } 4 \leq Z \leq 20, \\ \frac{1}{9}(Z + 52), & \text{если } 20 \leq Z \leq 56, \\ \frac{1}{16}(Z + 136), & \text{если } 56 \leq Z \leq 120. \end{cases} \quad (11)$$

Число p -электронов

$$N_p = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq 4, \\ \frac{3}{4}(Z - 4), & \text{если } 4 \leq Z \leq 20, \\ \frac{1}{3}(Z + 16), & \text{если } 20 \leq Z \leq 56, \\ \frac{3}{16}(Z + 72), & \text{если } 56 \leq Z \leq 120. \end{cases} \quad (12)$$

Число d -электронов

$$N_d = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq 20, \\ \frac{5}{9}(Z - 20), & \text{если } 20 \leq Z \leq 56, \\ \frac{5}{16}(Z + 8), & \text{если } 56 \leq Z \leq 120. \end{cases} \quad (13)$$

Число f -электронов

$$N_f = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq 56, \\ \frac{7}{16}(Z - 56), & \text{если } 56 \leq Z \leq 120. \end{cases} \quad (14)$$

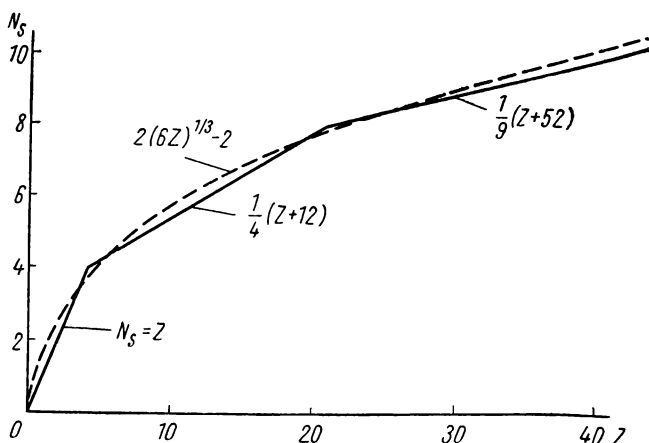


Рис. 1. Зависимость между Z и N_l при $l = 0$.

Пунктиром показано изменение N_s с увеличением Z по формуле Титца без поправки на нейтральность атома, сплошная ломаная линия отвечает описанию зависимости N_s от Z по уравнениям (11).

Таким образом, введение поправки на нейтральность атома в полученное на основе статистической модели То-маса — Ферми выражение зависимости N_l от Z приводит ее к линейному виду с коэффициентом пропорциональности, величина которого зависит от l и для каждого l сохраняет постоянство в пределах определенного интервала значений Z .

Поэтому общий ход изменения N_l при увеличении Z приобретает вид ломаной линии, угол наклона которой

к оси Z неодинаков в разных интервалах значений Z . Такие ломаные линии, отвечающие описанию (11)—(14), довольно близки к кривым, выражающим зависимость N_l от Z по уравнению (3), что можно видеть из рис. 1, где это соответствие изображено графически для случая $l = 0$.

На рис. 2 и 3 показана схематически связь между формой зависимости N_l от Z и условием нейтральности атома. Если N_l возрастает с увеличением Z криволинейно, так, как показано на рис. 2, то линия, соответствующая суммарному числу электронов, неизбежно должна отклоняться от прямой, отвечающей условию $\Sigma N_l = Z$. При сложении же величин N_l , линейно зависящих от Z в определенном интервале значений Z , возможно сохранение равенства $\Sigma N_l = Z$, как это и имеет место при описании зависимости N_l от Z формулами (11)—(14).

Границы каждого из интервалов, в пределах которого, согласно выражению (10), значение $l_{\text{макс}}$ остается постоянным (табл. 1), точно отвечают границам заполнения двух $(n + l)$ -групп — одной с нечетным значением $n + l$ и второй с четным значением $n + l$. После заполнения каждой такой пары $(n + l)$ -групп статистической моделью предсказывается заполнение следующей пары $(n + l)$ -групп

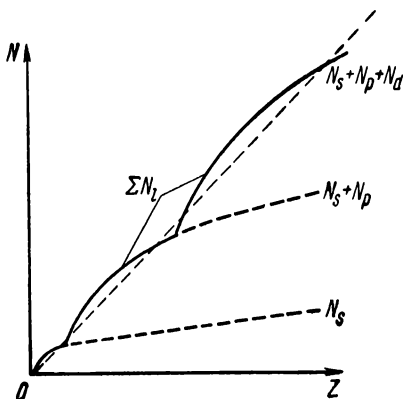


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая результат суммирования величин N_l при криволинейной форме зависимости N_l от Z и связанные с такой формой отклонения от равенства Z и ΣN_l .

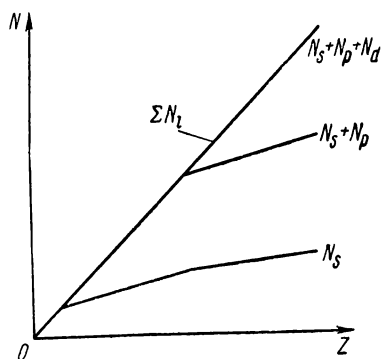


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая результат суммирования величин N_l , отвечающих описанию (11), (14), при котором сохраняется равенство $\Sigma N_l = Z$.

Таблица 2

Вычисленные по описанию (11)—(14) величины N_s , N_p , N_d и N_f
и распределение электронов по $(n+l)$ -группам

Z	Значения N_l , вычисленные по описанию (11)—(14)				Заполнение $(n+l)$ -групп							
	N_s	N_p	N_d	N_f	$n+l=1$	$n+l=2$	$n+l=3$	$n+l=4$	$n+l=5$	$n+l=6$	$n+l=7$	$l_{\text{макс}}$
1	1	0	0	0	1s	—	—	—	—	—	—	0
2	2	0	0	0	1s ²	—	—	—	—	—	—	0
3	3	0	0	0	1s ²	2s	—	—	—	—	—	0
4	4	0	0	0	1s ²	2s ²	—	—	—	—	—	0
12	6	6	0	0	1s ²	2s ²	2p ⁶ 3s ²	—	—	—	—	1
20	8	12	0	0	1s ²	2s ²	2p ⁶ 3s ²	3p ⁶ 4s ²	—	—	—	1
38	10	18	10	0	1s ²	2s ²	2p ⁶ 3s ²	3p ⁶ 4s ²	3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ²	—	—	2
56	12	24	20	0	1s ²	2s ²	2p ⁶ 3s ²	3p ⁶ 4s ²	3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ²	4d ¹⁰ 5p ⁶ 6s ²	—	2
88	14	30	30	14	1s ²	2s ²	2p ⁶ 3s ²	3p ⁶ 4s ²	3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ²	4d ¹⁰ 5p ⁶ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶ 7s ²	3

с новым максимальным значением орбитального квантового числа $l_{\text{макс}}$.

При тех значениях Z , которые отвечают окончанию заполнения уровней каждой отдельной $(n + l)$ -группы, выражения (11)—(14) дают значения N_s , N_p , N_d и N_f , полностью совпадающие с эмпирическими данными об электронных конфигурациях атомов в основном состоянии и с предсказанием распределения электронов, вытекающим из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Полностью совпадают с эмпирическими также вычисленные значения N_l для того интервала значений Z , в пределах которого заполняются только s -уровни ($0 \leq Z \leq 4$). В этом случае, т. е. при $l_{\text{макс}} = 0$, описание (9) превращается, согласно выражению (11), в простое равенство $N_s = Z$.

В табл. 2 приведены вычисленные по формулам (11)—(14) величины N_s , N_p , N_d и N_f для тех значений Z , при которых эти величины полностью совпадают с эмпирическими данными о распределении атомных электронов в основном состоянии атомов.

Как видно из табл. 2, новая форма выражения зависимости между Z и N_l , полученная на основе статистической модели нейтрального атома, отвечает строгой последовательности заполнения $(n + l)$ -групп.

В ы в о д ы

1. Показано, что формула Титца, описывающая зависимость между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели Томаса—Ферми, не удовлетворяет строгому условию нейтральности атома.

2. Предложен способ введения поправки в описание зависимости N_l от Z на основе статистической модели с учетом сохранения равенства Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме.

3. Получена новая форма выражения зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f - электронов в статистической модели, отвечающая условию сохранения равенства Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме.

4. Новая форма выражения зависимости N_l от Z в статистической модели нейтрального атома находится в строгом соответствии с правилом, согласно которому запол-

нение электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента должно происходить в последовательности, отвечающей возрастающим значениям суммы главного и орбитального квантовых чисел.

К ВОПРОСУ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ОРБИТАЛЬНОГО МОМЕНТА В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [156]

В работе [136] было показано, что изменение среднего значения квадрата орбитального момента $\bar{L}^2$ в групповой модели атома, распределение электронов в которой подчиняется правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп ([12, 15, см. также [1, 31]), имеет периодический характер. Эта периодичность находится в связи с границами заполнения $(n + l)$ -групп электронных уровней. В начале заполнения каждой новой $(n + l)$ -группы (начиная с $n + l = 3$) с увеличением атомного номера величина $\bar{L}^2$ возрастает, а к окончанию ее заполнения несколько снижается и снова возрастает в начале заполнения следующей $(n + l)$ -группы и т. д. Поэтому на графике $\bar{L}^2 = f(Z)$ наблюдаются минимумы при значениях $Z = 12, 20, 38, 56$ и 88 , отвечающих окончанию заполнения $(n + l)$ -групп со значениями $n + l$, равными 3, 4, 5, 6 и 7. Этот тип изменения $\bar{L}^2$ с увеличением Z , предсказываемый правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, хорошо согласуется с эмпирическими данными о распределении электронов в основном состоянии атомов.

Решение задачи о зависимости $\bar{L}^2$ от Z на основе статистической теории атома, полученное Иенсеном и Леттинджером [137] для модели Томаса—Ферми и Лариным [138] для модели Томаса—Ферми—Дирака, дает весьма усредненную картину непрерывного возрастания $\bar{L}^2$ с увеличением атомного номера. Никаких признаков периодичности, как это можно видеть из соответствующих рисунков в работах названных авторов [137, 138], полученные ими кривые не отражают; это явствует и из математической формы зависимости $\bar{L}^2$ от Z , которая, например, для модели Томаса—Ферми по Иенсену и Леттинджеру [137] имеет вид

$$\bar{L}^2 = 0,262Z^{2/3}. \quad (1)$$

В последнее время появилась возможность несколько иначе подойти к описанию зависимости между атомным номером элемента и распределением орбитального момента в статистической модели атома, взяв за основу полученное Титцем [61, 62] аналитическое выражение для числа электронов, заполняющих в атоме уровни с данным l . При этом оказывается, что, оставаясь в рамках статистической модели, можно прийти к выражению, довольно отчетливо отражающему наличие некоторой периодичности в изменении $\bar{L}^2$ с увеличением Z .

Мы воспользуемся здесь следующей формулой Титца, полученной им для модели Томаса—Ферми

$$N_k = 4(6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right], \quad (2)$$

где $k = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ и т. д. и N_k — число электронов, заполняющих уровни с данным значением квантового числа k .

Как уже было показано ранее [145—147], преобразование формулы (2) с переходом от полученных значений квантового числа $k = 1/2, 3/2, 5/2$ и т. д. к целым значениям орбитального квантового числа $l = 0, 1, 2 \dots$ и т. д. приводит к выражению

$$N_l = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2, \quad (3)$$

где N_l — число электронов, заполняющих уровни с данным значением квантового числа l .

Если принять во внимание, что отрицательные значения N_l , которые дает вычисление по формуле (3), когда $(6Z)^{1/3} < 2l + 1$, фиктивны, то для более точного описания зависимости N_l от Z необходимо указывать граничное значение Z , ниже которого величина N_l должна быть равна нулю, и тогда вместо уравнения (3) надо писать

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6}(2l + 1)^3, \\ 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2, & \text{если } Z \geq \frac{1}{6}(2l + 1)^3. \end{cases} \quad (4)$$

Это выражение для N_l не нормировано на полное число электронов, которое в нейтральном атоме должно быть равно заряду ядра Z . В связи с этим автор настоящего сообщения предложил [155, 147] способ введения нормирую-

щей поправки, что приводит к новому описанию зависимости N_l от Z в статистической модели нейтрального атома:

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leqslant {}^0Z_l, \\ \alpha Z - \beta, & \text{если } Z \geqslant {}^0Z_l, \end{cases} \quad (5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} {}^0Z_l &= \frac{1}{6} (2l+1)^3 - \frac{1}{6} (2l+1), \\ \alpha &= (2l+1) q^{-2} \text{ и } \beta = 2(2l+1) \left(2l+1 + \frac{1}{3} q^{-1} - \frac{4}{3} q \right), \\ \text{при условии, что} \\ \frac{1}{6} (2q-1)^3 - \frac{1}{6} (2q-1) &\leqslant Z \leqslant \frac{1}{6} (2q+1)^3 - \frac{1}{6} (2q+1) \\ \text{и } q &= l+1, \quad l+2, \quad l+3 \dots \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Пользуясь выражениями (5) и (6), нетрудно перейти к величинам среднего значения квадрата орбитального момента и его распределению. Примем

$$\overline{L^2} = \overline{L^2}(p) + \overline{L^2}(d) + \overline{L^2}(f) \dots, \quad (7)$$

где $\overline{L^2}(p)$, $\overline{L^2}(d)$, $\overline{L^2}(f)$ — вклад p -, d - и f -состояний в среднее значение квадрата орбитального момента $\overline{L^2}$. Принимая, что (в единицах $\hbar/2\pi$)

$$\overline{L^2}(l) = l(l+1) N_l Z^{-1}, \quad (8)$$

и подставляя сюда приведенные выше выражения (5), (6) для N_l , получаем

$$\overline{L^2}(l) = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leqslant {}^0Z_l, \\ a_l - b_l Z^{-1}, & \text{если } Z \geqslant {}^0Z_l, \end{cases} \quad (9)$$

где

$$\left. \begin{aligned} {}^0Z_l &= \frac{1}{6} (2l+1)^3 - \frac{1}{6} (2l+1), \\ a_l &= l(l+1)(2l+1) q^{-2}, \\ b_l &= 2l(l+1)(2l+1) \left(2l+1 + \frac{1}{3} q^{-1} - \frac{4}{3} q \right), \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

при условии, что

$$\frac{1}{6} (2q-1)^3 - \frac{1}{6} (2q-1) \leqslant Z \leqslant \frac{1}{6} (2q+1)^3 - \frac{1}{6} (2q+1)$$

и $q = l+1, \quad l+2, \quad l+3 \dots$ и т. д.

В табл. 1 приведены вычисленные по уравнениям (10) значения параметров a_l и b_l для нескольких сочетаний q и l с указанием соответствующего интервала Z .

Т а б л и ц а 1

Параметры формулы (9)

q	Z	a_l				b_l			
		s	p	d	f	s	p	d	f
1	$0 \leq Z \leq 4$	0	—	—	—	0	—	—	—
2	$4 \leq Z \leq 20$	0	1,5	—	—	0	6,0	—	—
3	$20 \leq Z \leq 56$	0	0,666...	3,333...	—	0	-10,666...	66,666...	—
4	$56 \leq Z \leq 120$	0	0,375	1,875	5,25	0	-27	-15	294

Аналогичным образом, суммируя $\bar{L}^2(l)$, отвечающие выражению (9), получим

$$\bar{L}^2 = \sum_{l=0}^{q-1} L^2(l) = a - bZ^{-1}, \quad (11)$$

где коэффициенты a и b представляют результат суммирования a_l и b_l

$$a = \sum_{l=0}^{q-1} a_l \quad \text{и} \quad b = \sum_{l=0}^{q-1} b_l.$$

Значения этих коэффициентов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры формулы (11)

q	Z	a	b
1	$0 \leq Z \leq 4$	0	0
2	$4 \leq Z \leq 20$	1,5	6,0
3	$20 \leq Z \leq 56$	4,0	56,0
4	$56 \leq Z \leq 120$	7,5	252,0

В итоге, подставляя приведенные в табл. 2 значения коэффициентов a и b в формулу (11), зависимость $\bar{L}^2$ от Z

в статистической модели нейтрального атома можем описать так:

$$\overline{L^2} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq 4, \\ 1,5 - 6Z^{-1}, & \text{если } 4 \leq Z \leq 20, \\ 4,0 - 56Z^{-1}, & \text{если } 20 \leq Z \leq 56, \\ 7,5 - 252Z^{-1}, & \text{если } 56 \leq Z \leq 120. \end{cases} \quad (12)$$

Отвечающая этому описанию зависимость $\overline{L^2}$ от Z показана на рисунке (стр. 361). Пунктиром на этом же рисунке воспроизведена зависимость $\overline{L^2}$ от Z , предсказываемая правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

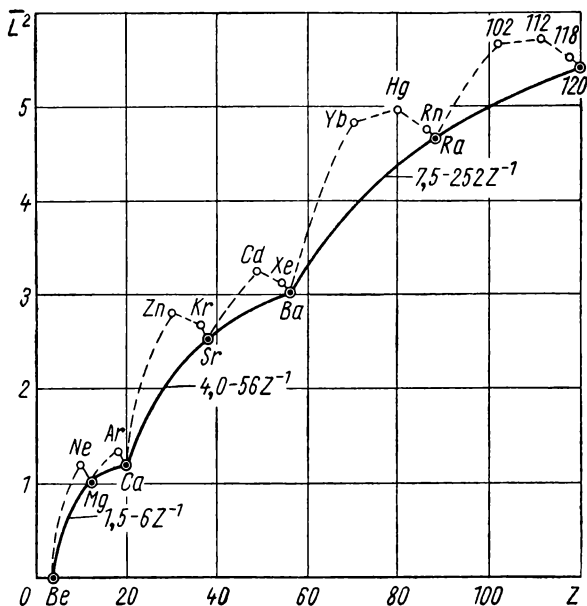
Как видно из рисунка, при Z , равных 4, 12, 20, 38, 56, 88 и 120, вычисленное по уравнениям (12) для статистической модели среднее значение квадрата орбитального момента совпадает с тем, что предсказывается правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. В табл. 3 для этих величин Z приведены вычисленные по выражениям (9), (10) значения составляющих $\overline{L^2}(p)$, $\overline{L^2}(d)$, $\overline{L^2}(f)$ и их суммы ($\overline{L^2}$). Легко убедиться в том, что в промежутках между $Z = 4$ и 12, $Z = 12$ и 20, $Z = 20$ и 38, $Z = 38$ и 56, $Z = 56$ и 88 происходит заполнение $(n + l)$ -групп со значениями $n + l = 3, 4, 5, 6$ и 7.

Т а б л и ц а 3
Значения $\overline{L^2}(l)$ по формулам (9), (10) и $\overline{L^2}$
по выражениям (12)

Z	$\overline{L^2}(p)$	$\overline{L^2}(d)$	$\overline{L^2}(f)$	$\overline{L^2}$
4	0	0	0	0
12	1,000	0	0	1,000
20	1,200	0	0	1,200
38	0,947	1,579	0	2,526
56	0,857	2,143	0	3,000
88	0,682	2,045	1,909	4,636
120	0,600	2,000	2,800	5,400

Как уже было сказано выше, в групповой модели атома периодичность изменения $\overline{L^2}$ с увеличением Z связана с границами заполнения $(n + l)$ -групп. Рассмотренная

здесь аналогичная зависимость, вытекающая из статистической модели (с приближением функции Ферми по Титцу и нормировкой на полное число электронов в нейтральном атоме), также имеет периодический характер, но несколько иного типа. Периодичность состоит здесь в том, что в пределах интервала, охватывающего заполнение



Зависимость между Z и средним значением квадрата орбитального момента $\bar{L}^2$ в основном состоянии атомов.

двух смежных $(n + l)$ -групп (одной — с нечетным значением $n + l$ и второй — с четным значением $n + l$), величины коэффициентов a и b в уравнении (11) остаются постоянными, но они изменяются при переходе от заполнения одной пары $(n + l)$ -групп к другой. В связи с этим производная от $\bar{L}^2$ по Z в пределах каждой такой пары $(n + l)$ -групп убывает с увеличением Z , но возрастает скачкообразно при переходе к заполнению новой пары $(n + l)$ -групп. Это возрастание обусловлено тем, что именно в начале заполнения каждой нечетной $(n + l)$ -группы начинается заполнение уровней с новым значением орбитального квантового числа.

Описанная здесь зависимость между атомным номером элемента и средним значением квадрата орбитального момента получена для статистической модели при нормировке на полное число электронов в нейтральном атоме. Можно предполагать, что при введении дополнительных корректив, учитывающих целочисленность Z и N_l , описание этой зависимости на основе статистической модели может быть еще в большей степени приближено к эмпирическим данным и к предсказаниям, вытекающим из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

Выводы

1. Дано математическое выражение зависимости между атомным номером элемента и средним значением квадрата орбитального момента в статистической модели атома с приближением функции Ферми по Титцу и введением нормирующей поправки на суммарное число электронов в нейтральном атоме.

2. Показано, что эта зависимость периодична и имеет вид $\bar{L}^2 = a - bZ^{-1}$, причем значения параметров a и b остаются в этой формуле постоянными в пределах интервала, отвечающего заполнению двух смежных $(n + l)$ -групп (одной с начетным значением $n + l$ и второй с четным значением $n + l$), и изменяются при переходе к заполнению каждой новой такой пары $(n + l)$ -групп.

3. Полученное выражение зависимости $\bar{L}^2$ от Z в статистической модели атома дает совпадающие с опытом величины среднего значения квадрата орбитального момента при $Z = 4, 12, 20, 38, 56$ и 88 , т. е. у элементов, атомы которых в основном состоянии не имеют начатых заполнением, но не до конца заполненных электронами $(n + l)$ -групп.

О ПЕРВЫХ n, l -ЭЛЕКТРОНАХ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [157]

На основе статистической теории атома было дано несколько вариантов решения задачи о Z_l — атомном номере элемента, в электронной оболочке атомов которого предсказывается начало заполнения уровней с данным значением орбитального квантового числа l [101, 58, 59,

61, 62, 137]. И использованные для этой цели в работах [61] и [62] новые модификации описания зависимости между Z и числом s -, p -, d -, и f -электронов в статистической модели Томаса—Ферми позволяют подойти на этой основе к более общему решению вопроса о начале заполнения электронных групп и подгрупп. Мы имеем в виду нахождение аналитического выражения для величины $Z_{n,l}$ — атомного номера, при котором статистической моделью предсказывается начало заполнения каждой n, l -подгруппы, т. е. подгруппы уровней с заданным сочетанием значений двух квантовых чисел — главного n и орбитального l .

В качестве исходных воспользуемся следующими двумя уравнениями, описанными в работах Титца [61, 62]*:

$$N_k = 4 (6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right], \text{ при } k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \quad (1)$$

$$N_l = \frac{8}{3} [l^3 - (l+1)^3] + (48Z)^{1/3} [(l+1)^2 - l^2],$$

при $l = 0, 1, 2 \dots$ (2)

Решение поставленной задачи проведем параллельно для каждого из этих двух уравнений, которые очень близки между собой, что было продемонстрировано таблицей вычисленных значений N_k и N_l в работе [62]. Путем преобразования, аналогичного приведенному в работе [152], можно показать, что при любом заданном Z и соответственных значениях k и l разность между N_k по уравнению (1) и N_l по уравнению (2) постоянна и равна $2/3$. Заменяя переменную k в уравнении (1) на $l + \frac{1}{2}$ и раскрывая квадратные скобки, получаем

$$N_l = 2 (2l + 1) (6Z)^{1/3} - 2 (2l + 1)^2. \quad (3)$$

К сходному виду приводится и уравнение (2):

$$N_l = 2 (2l + 1) (6Z)^{1/3} - 2 (2l + 1)^2 - \frac{2}{3}. \quad (4)$$

Так как $2(2l + 1)$ электронов с данным значением l образуют n, l -подгруппу эквивалентных электронов с оп-

* Подробный вывод уравнения (1) приведен в работе [61].

ределенным сочетанием значений n и l , то границы интервалов, в пределах каждого из которых должно состояться заполнение n, l -подгруппы уровней с данным l , определяются в общем виде условиями, при которых величина N_l принимает последовательно значения, равные $2(2l+1)$ ($x_i - 1$), где $x_i = 1, 2, 3 \dots$ и т. д. Порядковый номер (x_i) подгруппы с данным l в таком ряду равен $n - l$ и, следовательно, нижней границе заполнения каждой n, l -подгруппы должно отвечать значение N_l , равное $2(2l+1)(n-l-1)$.

Для упрощения дальнейшего изложения введем следующие обозначения. Пусть

$$N_{n,l} = N, \text{ если } Z = {}^N Z_{n,l} \text{ при } 0 \leq N \leq 2(2l+1),$$

где $N_{n,l}$ — число электронов, заполняющих уровни с данным сочетанием значений n и l . Пользуясь этими обозначениями и принимая во внимание сказанное выше о границах интервалов, в пределах которых должно происходить заполнение соответствующих n, l -подгрупп, вместо уравнения (3) можем написать

$$2(2l+1)(n-l-1) + N = 2(2l+1)({}^N Z_{n,l})^{1/3} - 2(2l+1)^2, \\ \text{при } 0 \leq N \leq 2(2l+1), \quad (5)$$

откуда

$${}^N Z_{n,l} = \frac{1}{6} \left[n + l + \frac{1}{2(2l+1)} \right]^3, \text{ при } 0 \leq N \leq 2(2l+1). \quad (6)$$

Аналогичным преобразованием уравнения (4) получим

$${}^N Z_{n,l} = \frac{1}{6} \left[n + l + \frac{N}{3(2l+1)} + \frac{N}{2(2l+1)} \right]^3, \\ \text{при } 0 \leq N \leq 2(2l+1). \quad (7)$$

Появлению первого n, l -электрона, т. е. электрона, начинающего заполнение подгруппы уровней с данным сочетанием значений n и l , отвечает случай, когда величина N в уравнении (6) или соответственно в уравнении (7) равна единице. Подставив это значение вместо N в уравнения (6) и (7), придем к следующим двум, хотя и несколько от-

личным, но близким между собой выражениям для $Z_{n,l}$. А именно, из уравнений (1), (3) и (6) вытекает

$$Z_{n,l} = \frac{1}{6} \left[n + l + \frac{1}{2(2l+1)} \right]^3 \quad (8)$$

и из уравнений (2), (4) и (7):

$$Z_{n,l} = \frac{1}{6} \left[n + l + \frac{5}{6(2l+1)} \right]^3. \quad (9)$$

Вычисленные по уравнениям (8), (9) значения $Z_{n,l}$ близки к эмпирическим для начала заполнения подгрупп $1s, 2s, 2p, 3p, 3d, 4d, 4f$ и $5f$, т. е. для каждой из первых двух подгрупп с данным l . Хорошее совпадение дает также вычисление по формуле (9) начала заполнения подгруппы $4s$ и не очень далеки от эмпирических значения $Z_{n,l}$ по формуле (9) для подгрупп $3s, 5s$ и $6s$.

Более внушительны расхождения между эмпирическими и вычисленными по уравнениям (8) и (9) значениями $Z_{n,l}$ для подгрупп $7s, 4p, 5p, 6p$ и $5d$. Наличие этих расхождений объясняется тем, что формулы (1) и (2), равно как и другие ранее полученные на основе статистической модели [101, 154] описания зависимости N_l от Z , не отражают характерной для эмпирических данных ступенчатости изменения N_l с увеличением Z , обусловленной чередованием заполнения s -, p -, d - и f -подгрупп. Любопытно, однако, что, несмотря на указанные расхождения, общая последовательность значений $Z_{n,l}$, предсказываемая статистической моделью в соответствии с формулами (8) и (9), полностью совпадает с той очередностью, которая вытекает из правила последовательного заполнения $(n+l)$ -групп, сформулированного ранее на основе обобщения эмпирических данных о распределении электронов в основном состоянии атомов. Как известно, согласно этому правилу, с увеличением Z заполнение электронных уровней атомов происходит последовательно, от групп уровней с меньшим значением $n+l$ к группам уровней с большим значением $n+l$, а в пределах каждой $(n+l)$ -группы — от подгрупп с большим l и меньшим n к подгруппам с меньшим l и большим n . В этой же последовательности располагаются и значения $Z_{n,l}$, вычисленные по формулам (8) и (9). Следовательно, мы можем констатировать здесь,

как и ранее в работе [152], а также в работах [22—24, 145, 153] существование определенного соответствия между выводами, вытекающими из анализа статистической модели атома и из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. В связи с этим представляет интерес сравнение уравнений (8) и (9) с математическим выражением для $Z_{n,l}$, которое было выведено раньше [104, 107, 109] непосредственно из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и равносильно формуле Хакала [47] для случая $N = 1$:

$$Z_{n,l} = \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + (n + l + 1) \times \\ \times \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] - 2(l + 1)^2 + 1. \quad (10)$$

В табл. 1 сопоставлены значения $Z_{n,l}$, вычисленные по формулам (8), (9) и (10). Последнее уравнение (10) дает целочисленные значения $Z_{n,l}$, в подавляющем большинстве случаев полностью совпадающие с эмпирическими данными*. Вычисленные по формулам (8) и (9) значения $Z_{n,l}$ приводятся в табл. 1 с округлением до первого знака после запятой.

Можно видеть, что между описанием (10), вытекающим из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, и уравнениями (8) и (9), полученными на основе модели Томаса—Ферми, есть большое сходство. Общим для них является доминирующая зависимость величины $Z_{n,l}$ от значения суммы $n + l$, определяющая строгую последовательность заполнения $(n + l)$ -групп в целом. В этом смысле можно сказать, что правило последовательного

* Отклонения от совпадения вычисленных по уравнению (10) и эмпирических значений $Z_{n,l}$ встречаются в трех случаях, отмеченных в табл. 1 звездочкой. Как известно, у лантана ($Z = 57$) появляется первый $5d$ -электрон вместо $4f$ -электрона, предсказываемого правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Точно так же у актиния появляется первый $6d$ -электрон вместо $5f$, что и вызывает расхождение в случае подгрупп $4f$, $5d$ и $5f$. Однако при оценке этого расхождения надо учесть, что регулярное заполнение $5d$ -подгруппы начинается не с лантана, а с лютеция ($Z = 71$) и что с появлением первого $6d$ -электрона у актиния еще не начинается регулярного заполнения $6d$ -подгруппы.

Т а б л и ц а 1

Значения $Z_{n,l}$, вычисленные по формулам (8)—(10)

$n+l$	l	Обозначение n, l - подгруппы	Вычисленные значения $Z_{n,l}$		
			по формуле (8)	по формуле (9)	по формуле (10)
1	0	1s	0,6	1,0	1
2	0	2s	2,6	3,8	3
3	1	2p	5,3	5,9	5
3	0	3s	7,2	9,4	11
4	1	3p	12,1	13,1	13
4	0	4s	15,2	18,8	19
5	2	3d	22,1	23,0	21
5	1	4p	23,0	24,5	31
5	0	5s	27,7	33,1	37
6	2	4d	37,8	39,1	39
6	1	5p	39,1	41,3	49
6	0	6s	45,8	53,2	55
7	3	4f	58,9	60,9	57*
7	2	5d	59,6	61,4	71*
7	1	6p	61,3	64,3	81
7	0	7s	70,3	80,1	87
8	3	5f	87,3	89,2	89*

заполнения $(n + l)$ -групп выводится чисто теоретически на основе модели Томаса—Ферми. Однако этой же моделью в общей форме предсказывается также определенная последовательность начала заполнения n, l -подгрупп, соответствующая той части названного правила, которая говорит об очередности заполнения n, l -подгрупп в пределах каждой $(n + l)$ -группы. При этом вытекающее из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп уравнение (10) отражает более сильную зависимость $Z_{n,l}$ от l при постоянстве суммы $n + l$, чем это предсказывается статистической моделью по уравнениям (8) и (9). С этим связано то обстоятельство, что уравнения статистической теории дают наилучшее совпадение с эмпирическими значениями $Z_{n,l}$ для тех n, l -подгрупп, с которых начинается заполнение каждой новой $(n + l)$ -группы.

Если воспользоваться символом Z_{n+l} для значения Z , при котором в электронной оболочке атома должен появиться первый электрон, начинающий заполнение группы уровней с данным значением $n + l$, то дальнейшим преобразованием (8) и (9) можно получить аналитическое выражение Z_{n+l} в виде функции от $n + l$. Пусть $l_{\text{макс}}$ — мак-

симальное значение l , возможное при данном значении суммы $n + l$. Из условия $l \leq n - 1$ следует, что

$$l_{\text{макс}} = \begin{cases} 0,5(n + l - 1), & \text{если } n + l \text{ нечетно,} \\ 0,5(n + l - 2), & \text{если } n + l \text{ четно} \end{cases} \quad (11)$$

или

$$l_{\text{макс}} = 0,5 \left[n + l - 1 - \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]. \quad (12)$$

Подставляя теперь $l_{\text{макс}}$ по (12) вместо l в ту часть уравнений (8) и (9), которая изменяется в зависимости от l при постоянной сумме $n + l$, получим аналитическое выражение Z_{n+l} в виде функции от $n + l$.

Согласно уравнению (8),

$$Z_{n+l} = \frac{1}{6} \left\{ n + l + \frac{1}{2 \left[n + l - \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]} \right\}^3 \quad (13)$$

и согласно уравнению (9),

$$Z_{n+l} = \frac{1}{6} \left\{ n + l + \frac{5}{6 \left[n + l - \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]} \right\}^3. \quad (14)$$

Еще одно, более простое, выражение для Z_{n+l} можно получить, если принять во внимание, что при $N = 0$ уравнение (6) превращается в

$${}^0Z_{n,l} = \frac{1}{6} (n + l)^3, \quad (15)$$

где ${}^0Z_{n,l}$ — граничное значение Z , при котором еще не должно быть начато заполнение уровней с данным сочетанием значений n и l . Поэтому, несколько упрощая задачу, в соответствии с уравнением (15) можно написать

$$Z_{n+l} = \frac{1}{6} (n + l)^3 + 1. \quad (16)$$

Большинство вычисленных по формулам (13), (14) и (16) значений Z_{n+l} довольно хорошо (насколько это можно ожидать для статистической модели) согласуется между собой и с эмпирическими данными о начале заполнения

$(n + l)$ -групп, как это видно из сопоставления, приведенного в табл. 2.

Таблица 2

Вычисленные по формулам (13), (14), (16) и эмпирические значения Z_{n+l}

Z_{n+l}	$n+l=1$	$n+l=2$	$n+l=3$	$n+l=4$	$n+l=5$	$n+l=6$	$n+l=7$	$n+l=8$
По формуле (13) . . .	0,6	2,6	5,3	12,1	22,1	37,8	58,9	87,3
По формуле (14) . . .	1,0	3,8	5,9	13,1	23,0	39,1	60,9	89,2
По формуле (16) . . .	1,2	2,3	5,5	11,7	21,8	37,0	58,2	86,3
Эмпирические значения Z_{n+l}	1	3	5	13	21	39	57	89

Таким образом, мы можем прийти к выводу, что на основе модели Томаса—Ферми вполне удовлетворительно предсказывается теоретически начало заполнения $(n + l)$ -групп.

О ФУНКЦИИ, ОПИСЫВАЮЩЕЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОДГРУПП ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ [158]

Последовательность, в которой n, l -подгруппы квантовых уровней заполняются электронами в основном состоянии атомов с увеличением атомного номера элемента, может быть описана математически при помощи некоторой функции квантовых чисел n и l при условии, что значения такой функции возрастают в порядке, отвечающем очередности заполнения подгрупп с увеличением Z . Общий вид подобной функции и ее конкретное выражение можно подобрать эмпирически, или вывести из правила, которому подчиняется указанная очередность, или, наконец, получить на основе рассмотрения физической модели, например статистической модели атома. Последний путь представляет, конечно, наибольший интерес. До сих пор не было сделано попыток в этом направлении, хотя в принципе не исключается возможность решения задачи о распределении электронов по подгруппам на основе статистической модели ([159, 160], см. также [145, 153]).

В настоящей работе будет показано, что довольно простое выражение функции, описывающей последовательность заполнения n , l -подгрупп, может быть получено на основе статистической модели.

Такое решение хорошо согласуется с правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп* и совпадает с описанной ранее формулой [96], удовлетворяющей данному правилу.

Следующая эмпирическая формула для описания последовательности n , l -подгрупп, соответствующей очередности их заполнения с увеличением Z , была предложена в свое время Хакала [5]:

$$E_{\text{ord}} = \frac{(n + l)(n + l + 2)}{4} + \frac{1 - (-1)^{n+l}}{8} - l. \quad (1)$$

Каждому сочетанию значений n и l отвечает по формуле (1) целочисленная величина E_{ord} , равная порядковому номеру n , l -подгруппы в той общей последовательности подгрупп, в которой они заполняются электронами с увеличением атомного номера элемента (таблица). Какого-либо теоретического обоснования вывода формулы (1) в цитированном сообщении [5] дано не было. Однако нетрудно убедиться, что эта эмпирическая формула описывает последовательность n , l -подгрупп, строго отвечающую упомянутому выше правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

* С увеличением Z заполнение электронных уровней атомов происходит последовательно, от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением этой суммы, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l [12, 15]. Здесь нет необходимости повторять уже приводившиеся мной неоднократно (см., например, [82, 104, 109 и др.], ссылки на работы авторов, обращавшихся ранее к сложению квантовых чисел n и l при описании заполнения электронных уровней атомов и периодической системы элементов. К ним надо добавить указание на таблицу электронных состояний, упорядоченных по значениям суммы $n + l$, приведенную в книге Маделунга [1]. В комментариях к этой таблице уже тогда говорилось об эмпирическом правиле, выражением которого она является, однако ни в цитированной книге, ни в позднейших ее изданиях самого этого правила (его словесной формулировки) дано не было.

Последовательность n, l -подгрупп, отвечающая возрастающим значениям E_{ord} по формуле (1) и $\varphi(n, l)$ по формуле (2)

Под- группа	E_{ord}	$\varphi(n, l)$	$[\varphi(n, l)]$	Под- группа	E_{ord}	$\varphi(n, l)$	$[\varphi(n, l)]$
1s	1	1	1	5p	11	$5^{1/3}$	5
2s	2	2	2	6s	12	6	6
2p	3	$2^{1/3}$	2	4f	13	$6^{1/7}$	6
3s	4	3	3	5d	14	$6^{1/5}$	6
3p	5	$3^{1/3}$	3	6p	15	$6^{1/3}$	6
4s	6	4	4	7s	16	7	7
3d	7	$4^{1/5}$	4	5f	17	$7^{1/7}$	7
4p	8	$4^{1/3}$	4	6d	18	$7^{1/5}$	7
5s	9	5	5	7p	19	$7^{1/3}$	7
4d	10	$5^{1/5}$	5				

Более простое, чем (1), функциональное выражение последовательности n, l -подгрупп, вытекающее из того же правила, было предложено в работе [96]:

$$\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}},$$

или, что то же,

$$\varphi(n, l) = n + l - 1 + \frac{1}{2l + 1}. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно рассматривать [107] как частный случай более общего выражения функции $\varphi(n, l)$:

$$\varphi(n, l) = n + l - \frac{l}{l + d}, \quad (3)$$

где d —некоторый произвольный коэффициент ($0 < d \leq \infty$). Уравнение (3) превращается в уравнение (2), если принять $d = 0,5^*$.

В отличие от значений E_{ord} по формуле (1) значения $\varphi(n, l)$ не всегда целочисленны, но они возрастают или убывают при изменении n и l в той же последовательности, что и E_{ord} . Поэтому любая из функций (1)—(3) или аналогичная им в этом отношении может быть использована

* См. также примечание на стр. 176.

для лаконичной формулировки правила, эквивалентного правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, а также и других связанных с ним правил. Некоторое преимущество функции типа (2) или (3) с данной точки зрения, помимо простоты выражения, состоит в возможности группировки по значениям целой части $\varphi(n, l)$. Такая группировка показана в таблице, в которой сопоставлены значения E_{ord} и $\varphi(n, l)$.

Обозначим целую часть $\varphi(n, l)$ квадратными скобками и дробную долю — фигурными, тогда

$$\varphi(n, l) = [\varphi(n, l)] + \{\varphi(n, l)\}.$$

Из уравнения (3) следует, что

$$[\varphi(n, l)] = \begin{cases} n + l, & \text{если } l = 0, \\ n + l - 1, & \text{если } l > 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$\{\varphi(n, l)\} = \begin{cases} 0, & \text{если } l = 0, \\ \frac{d}{l + d}, & \text{если } l > 0. \end{cases} \quad (5)$$

Из формулы (4) можно видеть, что целая часть $\varphi(n, l)$ принимает одно и то же значение для совокупности n, l -подгрупп, включающей s -подгруппу одной $(n + l)$ -группы и все, кроме s (если они есть), подгруппы второй $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, на единицу большим. Как было показано ранее [20, 21, 109], именно эта совокупность подгрупп заполняется на протяжении одного периода системы Д. И. Менделеева. Для краткости такая совокупность подгрупп была названа [133, 134] « m -группой»; буквой « m » в этом случае обозначается величина, равная целой части $\varphi(n, l)$ по формуле (4).

При помощи функции $\varphi(n, l)$ были сформулированы следующие правила [96]:

1. С увеличением Z электроны заполняют в основном состоянии атомов n, l -подгруппы уровней в порядке последовательно возрастающих значений $\varphi(n, l)$.

2. Электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному положительно заряженному атому любого элемента ($X^+ + e^- \rightarrow X$), заполняет в основном состоянии уровень с наименьшим возможным для него без нарушения запрета Паули значением $\varphi(n, l)$.

3. Основной терм в спектре нейтральных атомов с одним излучающим электроном принадлежит к подгруппе термов с минимальным для спектра данного элемента значением $\varphi(n, l)$.

Первое из этих правил равносильно правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Лишь в весьма небольшом числе случаев у некоторых элементов (например, у палладия) встречаются расхождения между эмпирическими данными об электронных конфигурациях атомов и тем, что предсказывается правилами 1—3. Если же воспользоваться группировкой по значениям целой части $\varphi(n, l)$, то можно высказать несколько таких правил, которые соблюдаются во всех без исключения случаях возможного до сих пор сопоставления с опытом. Эти правила таковы.

4. С увеличением Z электроны заполняют в основном состоянии атомов совокупности подгрупп в последовательности, отвечающей возрастающим значениям целой части $\varphi(n, l)$.

5. В каждом периоде системы Менделеева происходит заполнение электронами совокупности подгрупп с одним значением целой части $\varphi(n, l)$, равным номеру данного периода.

6. Число элементов в периоде системы Менделеева равно числу нетождественных квантовых состояний в пределах совокупности подгрупп со значением целой части $\varphi(n, l)$, равным номеру периода*.

7. Электрон, присоединяющийся к однократно ионизированному положительно заряженному атому любого элемента, заполняет в основном состоянии уровень с наименьшим возможным для него без нарушения запрета Паули значением целой части $\varphi(n, l)$.

8. Основной терм в спектре нейтральных атомов с одним излучающим электроном всегда принадлежит к подгруппе термов с наименьшим для спектра данного элемента значением целой части $\varphi(n, l)$.

Собственно правила 4, 7 и 8 вытекают соответственно из 1, 2 и 3; другими словами, можно сказать, что правило

* Соответствующая этому правилу формула (аналогичная формуле $2n^2$ для числа состояний с данным n) имеет вид:

$$0,5 \left(m + 1 + \cos^2 \frac{1}{2} \pi m \right)^2,$$

где m — целая часть $\varphi(n, l)$ или номер периода.

1 включает в себя правило 4, правило 2 включает 7 и т. д. Однако важно то обстоятельство, что при переходе от 1 к 4, от 2 к 7 и от 3 к 8 как бы выделяется та часть общей закономерности, которая всегда полностью, без каких бы то ни было, даже единичных, отклонений согласуется с эмпирическими данными*.

Перейдем теперь к вопросу о возможности теоретического вывода функции типа $\varphi(n, l)$ на основе статистической модели. Мы воспользуемся для этой цели следующим решением задачи о зависимости между Z и числом N_k электронов с заданным угловым моментом, которое получено Титцем [60, 61] для модели Томаса—Ферми:

$$N_k = 4(6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right],$$

при $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ и т. д. (6)

Исключив из рассмотрения (как фиктивные) отрицательные величины N_k и перейдя к целочисленным значениям орбитального квантового числа l , вместо уравнения (6) получим [147, 155]:

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6} (2l+1)^3 \\ 2(2l+1)(6Z)^{1/3} - 2(2l+1)^2, & \text{если } Z \geq \frac{1}{6} (2l+1)^3. \end{cases}$$

(7)

Разобьем теперь всю совокупность N_l электронов на подгруппы, имея в виду, что каждая подгруппа может быть представлена не более чем $2(2l+1)$ электронами, причем, согласно выражению (7),

$$N_l = 2(2l+1)(n-l-1), \text{ если } Z = \frac{1}{6} (n+l)^3. \quad (8)$$

Отсюда следует, что число $N_{n,l}$ электронов, заполняющих уровни одной n, l -подгруппы, т. е. подгруппы

* Подобный принцип был использован, в частности, при рассмотрении вопроса о гипотетических электронных конфигурациях заактинидных элементов [120, 131].

с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l , должно быть в соответствии с (7) равно

$$N_{n,l} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6}(n+l)^3 \\ 2(2l+1)(6Z)^{1/3} - 2(2l+1)(n+l), & \\ \quad \text{если } \frac{1}{6}(n+l)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(n+l+1)^3 \\ 2(2l+1), & \text{если } Z \geq \frac{1}{6}(n+l+1)^3, \end{cases} \quad (9)$$

Как видно, выражение (9) определяет общие границы интервала значений Z , в пределах которого статистической моделью (в рассматриваемом приближении) предсказывается заполнение всей совокупности n, l -подгрупп, принадлежащих к одной и той же $(n+l)$ -группе. Поэтому на первый взгляд может показаться, что на данной основе нельзя вообще сказать ничего определенного относительно последовательности заполнения n, l -подгрупп в пределах каждой отдельной $(n+l)$ -группы. Мы попытаемся, однако, обойти это затруднение, обратив внимание не на весь интервал значений Z в целом, в пределах которого, согласно выражению (9), должно происходить заполнение всех подгрупп данной $(n+l)$ -группы, а лишь на последовательность тех величин Z , при которых описание (9) предсказывает появление одного или первых двух электронов каждой из этих подгрупп. Нетрудно убедиться, что, согласно выражению (9),

$$N_{n,l} = 1, \text{ если } \sqrt[3]{6Z} = n+l + \frac{1}{2(2l+1)} \quad (10)$$

и

$$N_{n,l} = 2, \text{ если } \sqrt[3]{6Z} = n+l + \frac{1}{2l+1}. \quad (11)$$

Очевидно, что полученные выражения (10) и (11) вполне однозначно определяют последовательность величин Z , отвечающих началу заполнения каждой отдельной n, l -подгруппы в рассмотренной модели. Эта последовательность совпадает с очередностью заполнения n, l -подгрупп, которая описывается приведенной выше функцией $\varphi(n, l)$

и соответствует правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. В самом деле, сопоставляя, например, выражение (11) с функцией $\varphi(n, l)$ по уравнению (2), можно переписать выражение (11) так:

$$N_{n,l} = 2, \text{ если } \sqrt[3]{6Z} = \varphi(n, l) + 1. \quad (12)$$

Таким образом, функция $\varphi(n, l)$ по уравнению (2) оказывается аргументом в решении задачи о последовательности величин Z , отвечающих появлению первой пары электронов с данным сочетанием значений квантовых чисел n и l , полученном на основе статистической модели Томаса — Ферми.

Выводы

1. Последовательность n, l -подгрупп электронных уровней атомов описывается математически при помощи функции, значения которой возрастают в порядке, отвечающем очередности заполнения n, l -подгрупп с увеличением Z .

2. Одним из простых способов описания указанной последовательности является полученное ранее на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп выражение для функции типа

$$\varphi(n, l) = n + l \frac{l - \frac{1}{2}}{l + \frac{1}{2}}.$$

3. Приведены сформулированные при помощи функции $\varphi(n, l)$ правила, относящиеся к периодической системе элементов, заполнению электронных уровней и к спектрам атомов.

4. Разделение $\varphi(n, l)$ на целую часть и дробную долю позволяет сформулировать несколько правил, которые соблюдаются без каких бы то ни было расхождений с известными до сих пор эмпирическими данными о распределении атомных электронов.

5. Показано, что приведенное в п. 2 выражение функции $\varphi(n, l)$, описывающее последовательность n, l -подгрупп, может быть выведено теоретически на основе статистической модели атома.

О СТУПЕНЧАТЫХ ФОРМАХ ЗАВИСИМОСТЕЙ, ОТНОсяЩИХСЯ К РАСПРЕДЕЛЕНИЮ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, И ОПИСАНИИ НЕКОТОРЫХ ИЗ НИХ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ [161]

Зависимость между атомным номером элемента и распределением электронов описывается в общей форме функциями $N_a = f(Z)$, где N_a — число электронов, заполняющих в основном состоянии атома уровни с данным a . Индекс a отвечает значению одного из квантовых чисел — главного, орбитального, радиального, или определенному сочетанию значений двух квантовых чисел, или же значению той или другой их функции [107, 109].

В работах [107, 109] было дано математическое выражение такого типа зависимостей на основе общего правила, которое мы называем правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12—25]. Характерна своеобразная ступенчатая форма всех этих зависимостей. Для одних конечных групп и подгрупп электронных уровней (таких, например, как n, l -подгруппа, т. е. подгруппа уровней с заданным сочетанием значений главного и орбитального квантовых чисел) зависимость N_a от Z можно назвать *одноступенчатой*. В этом случае существует один определяемый двумя граничными значениями Z интервал, в пределах которого N_a возрастает с увеличением Z . Для некоторых других конечных групп (как, например, n -группа) или для совокупностей электронных уровней, не являющихся конечными (как совокупность подгрупп с данным значением орбитального квантового числа или с данным значением радиального квантового числа), зависимость между Z и N_a имеет более сложную *многоступенчатую* форму, при которой существует несколько интервалов значений Z , где величина N_a или возрастает с увеличением Z или остается постоянной. Подобного рода ступенчатые формы весьма типичны для вытекающего из правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп описания зависимости между Z и распределением атомных электронов, которое хорошо согласуется с эмпирическими данными об электронных конфигурациях атома.

Иной формой отличаются, как известно, кривые зависимости между Z и распределением электронов, получен-

ные в свое время Ферми [101] на основе статистической модели атома, равно как и другие модификации решения аналогичной задачи на основе модели Томаса — Ферми или модели Томаса — Ферми — Дирака [61, 62, 154, 159, 162]. Вместо многократно изломанных линий, отвечающих многоступенчатой зависимости N_l от Z (N_l — число электронов, заполняющих уровни с данным значением орбитального квантового числа l), эти решения на графике $N_l = f(Z)$ дают плавные кривые с непрерывным изменением N_l по мере увеличения Z в той области, где $N_l > 0$. Эта особенность решений, полученных на основе статистической модели, обычно объясняется тем, что в статистической модели не учитываются детали заполнения электронных групп и подгрупп и что поэтому она вообще способна дать лишь весьма усредненную картину распределения [79].

Однако можно показать возможность описания на основе статистической модели ступенчатой формы некоторых зависимостей, относящихся к распределению атомных электронов. В настоящем сообщении рассматривается несколько примеров, иллюстрирующих такую возможность.

**Зависимость между Z и числом $N_{n, l}$ электронов,
заполняющих в атоме уровни подгруппы
с данным сочетанием значений
главного и орбитального квантовых чисел**

Ранее было показано [155, 147], что полученное Титцем [61, 62] для модели Томаса — Ферми аналитическое выражение зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в атоме может быть приведено к следующему виду:

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6} (2l + 1)^3 \\ 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2, & \text{если } Z \geq \frac{1}{6} (2l + 1)^3. \end{cases} \quad (1)$$

Из (1) следует, что N_l должно быть кратно $2(2l + 1)$ при значениях Z , равных $\frac{1}{6}(2l + 1)^3$, $\frac{1}{6}(2l + 2)^3$, $\frac{1}{6}(2l + 3)^3$ и т. д. Это обстоятельство позволяет найти общее вы-

ражение для граничных значений Z , в промежутке между которыми должно происходить заполнение любой n, l -подгруппы с заданным сочетанием значений n и l . А именно, согласно равенству (1)

$${}^0Z_{n,l} = \frac{1}{6}(n+l)^3 \text{ и } {}_n,lZ = \frac{1}{6}(n+l+1)^3, \quad (2)$$

где ${}^0Z_{n,l}$ — нижнее граничное значение и ${}_n,lZ$ — верхнее граничное значение, ограничивающие соответствующий интервал значений Z . Пользуясь этими выражениями для граничных значений Z , нетрудно перейти от уравнения (2) к описанию одноступенчатой зависимости между Z и числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в атоме уровни подгруппы с заданным сочетанием значений квантовых чисел n и l

$$N_{n,l} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6}(n+l)^3, \\ 2(2l+1)(6Z)^{1/3} - 2(2l+1)(n+l), & \\ \text{если } \frac{1}{6}(n+l)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(n+l+1)^3, & \\ 2(2l+1), & \text{если } Z \geq \frac{1}{6}(n+l+1)^3. \end{cases} \quad (3)$$

На рис. 1 эта одноступенчатая зависимость $N_{n,l}$ от Z , описание которой получено на основе модели Томаса — Ферми преобразованием формулы Титца, сопоставляется с эмпирическими данными.

Как было показано в работах [155, 147], уравнение (1) не нормировано строго на полное число электронов в нейтральном атоме. Применение предложенного способа нормировки [155, 147] приводит к несколько видоизмененному описанию зависимости между Z и $N_{n,l}$, при котором сохраняется ее одноступенчатый характер. На рис. 1 пунктирными линиями представлена зависимость $N_{n,l}$ от Z в модели Томаса — Ферми после нормировки на полное число электронов, причем эти линии изображены на рисунке лишь там, где нормировка вызывает изменение вычисленных значений $N_{n,l}$.

Любопытно, что указанная нормировка, как это видно из рис. 1, особенно сильно улучшает совпадение предска-

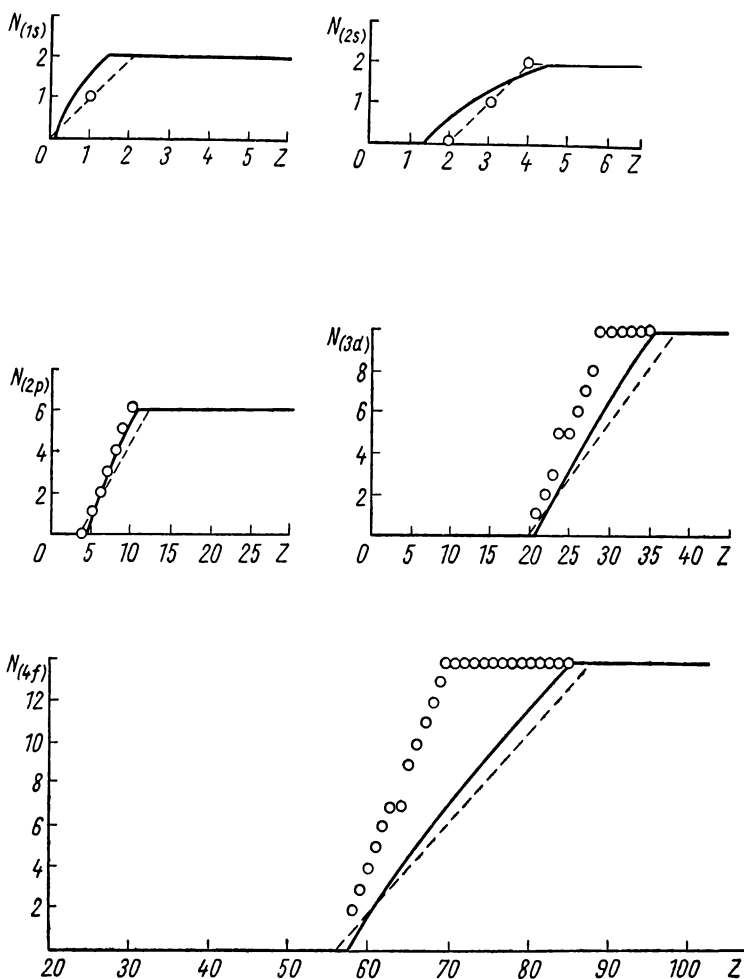


Рис. 1. Зависимость между Z и числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в атоме уровни подгруппы с заданным сочетанием значений главного и орбитального квантовых чисел.

Сплошная линия—статистическая модель по формуле (3); пунктирная линия—статистическая модель с нормировкой на полное число электронов; кружком показаны эмпирические значения $N_{n,l}$ только для тех случаев, когда они не совпадают полностью с описанием по формуле (3).

ываемых значений $N_{n,l}$ с эмпирическими у самых легких элементов (для $1s$ - и $2s$ -подгрупп). Очень близки к эмпирическим вычисленные в соответствии с описанием (3) величины $N_{n,l}$ для $2p$ - и $3p$ -подгрупп. Более заметны расхождения в случае d - и f -подгрупп, причем нормировка на полное число электронов в большинстве случаев не улучшает существенно совпадения вычисленных и эмпирических значений $N_{n,l}$ для этих подгрупп. Встречающиеся расхождения меньше в начале заполнения $3d$ - и $4f$ -подгрупп, но возрастают по мере того, как фактическое заполнение каждой из названных подгрупп ($3d$ и $4f$) приближается к окончанию*. Таким образом, после того как заполнение подгрупп $3d$ или $4f$ уже начато (при значениях Z , очень близких к предсказываемым статистической моделью), дальнейшее фактическое заполнение этих подгрупп как бы опережает ожидаемое для статистической модели. Однако, если не вдаваться в детали, то можно констатировать, что полученное на основе статистической модели описание (3) зависимости между Z и числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в атоме уровни подгруппы с данным сочетанием значений главного и орбитального квантовых чисел, в общем довольно удовлетворительно отражает одноступенчатый характер этой зависимости.

Зависимость между Z и числом N_r электронов, заполняющих в атоме уровни совокупности подгрупп с данным значением радиального квантового числа

От выражения (3) зависимости между Z и $N_{n,l}$, имеющих, как уже отмечено выше, одноступенчатый характер, можно перейти к другой — многоступенчатой — зависимости между Z и числом N_r электронов, заполняющих в атоме совокупность уровней с заданным значением разности главного и орбитального квантовых чисел ($n - l$). Величину этой разности можно рассматривать как порядковый номер l -подгруппы в общей совокупности подгрупп

* Заметим, что на рис. 1 представлены лишь отдельные примеры одноступенчатой зависимости $N_{n,l}$ от Z ; в некоторых случаях (как например, при заполнении s -подгрупп с высокими значениями главного квантового числа) расхождение между вычисленными по описанию (3) и эмпирическими величинами $N_{n,l}$ больше перед началом фактического заполнения соответствующей подгруппы и уменьшается к окончанию ее заполнения.

с данным l , отвечающий как их энергетической последовательности в спектре, так и последовательности заполнения в атомах с увеличением Z . В системе термов атома водорода разность $n - l$ равна $n_r + 1$, где n_r — радиальное квантовое число соответствующего терма. Поэтому совокупность уровней с одинаковым значением $n - l$ можно условно принять также за совокупность уровней с одним значением радиального квантового числа. Поэтому мы будем обозначать число электронов, заполняющих уровни подобной совокупности, символом N_r . Разбиение множества n, l -подгрупп на подмножества, каждому из которых отвечает одно определенное значение разности $n - l$, или, другими словами, группировка уровней по значению радиального квантового числа n_r , дает следующие совокупности подгрупп:

$n - l$	n_r	Подгруппы					
1	0	1s	2p	3d	4f	(5g) . . .	
2	1	2s	3p	4d	5f	(6g) . . .	
3	2	3s	4p	5d	(6f)	(7g) . . .	
4	3	4s	5p	6d	(7f)	(8g) . . .	

Примечание. В скобки взяты подгруппы, которые в основном состоянии атомов известных до сих пор элементов всегда остаются пустыми.

Пусть N_r — число электронов, заполняющих уровни совокупности подгрупп с данным значением $n - l$, тогда зависимость между Z и N_r в рассматриваемой модели можем описать в соответствии с выражением (3) следующим образом:

$$N_r = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6} (n_r + 1)^3, \\ 2l^2 + 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)(n_r + 2l + 1), & \\ \text{если } \frac{1}{6} (n_r + 2l + 1)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6} (n_r + 2l + 2)^3, & (4) \\ 2(l + 1)^2, & \text{если } \frac{1}{6} (n_r + 2l + 2)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6} \times \\ & \times (n_r + 2l + 3)^3, \end{cases}$$

где $l = 0, 1, 2 \dots$ и т. д.

Выражение (4) несколько отличается от описания зависимости между Z и N_r , которое было дано ранее [107, 109] на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Однако отметим, что хотя выражение (4)

получено на основе статистической модели Томаса — Ферми, оно описывает зависимость N_r от Z как *многоступенчатую* и в данном отношении она близка к эмпирической.

Как видно из описания (4), для каждого значения n_r (или $n - l$) существует граничное значение Z , ниже кото-

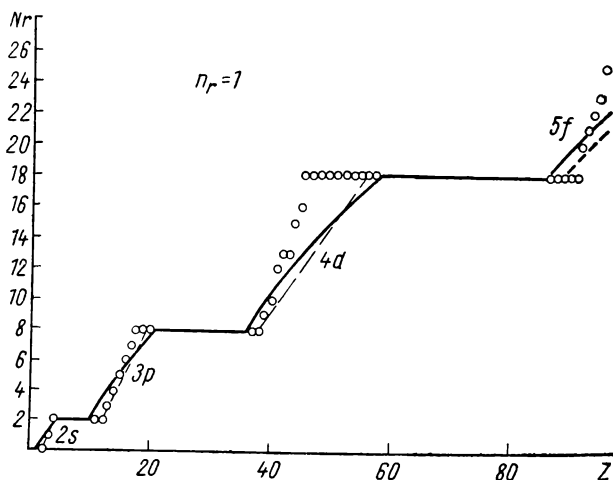


Рис. 2. Зависимость между Z и числом N_r электронов, заполняющих в атоме уровни совокупности подгрупп с заданным значением $n - l$ (равным единице).

Сплошная линия — статистическая модель по (4); пунктир — то же, но после нормировки на полное число электронов; кружком показаны эмпирические значения N_r в случаях неполного совпадения с описанием по (4).

рого N_r равно нулю. Этим определяется область значений Z , при которых в основном состоянии атомов еще не начинается заполнение подгрупп с данным значением $n - l$. Это нижнее граничное значение равно $\frac{1}{6}(n_r + 1)^3$. Другие граничные значения получим, подставив последовательно в выражение (4) $l = 0, l = 1, l = 2$ и т. д.

Так, второе граничное значение при данном n_r (или при данной разности $n - l$) получим, приняв $l = 0$ в выражении

$$Z = \frac{1}{6} (n_r + 2l + 2)^3. \quad (5)$$

Согласно (4) в промежутке между первым и вторым граничными значениями Z лежит интервал, где N_r возрастает

с увеличением Z . Третьему граничному значению Z отвечает соответственно $Z = \frac{1}{6}(n_r + 3)^3$ и т. д. В интервале между $Z = \frac{1}{6}(n_r + 2)^3$ и $Z = \frac{1}{6}(n_r + 3)^3$ величина N_r согласно выражению (4) остается постоянной, равной 2.

Следующее (четвертое) граничное значение Z найдем, принимая в выражении (5) $l = 1$; тогда $Z = \frac{1}{6}(n_r + 4)^3$. Здесь снова происходит переход к области значений Z , где N_r возрастает с увеличением атомного номера и т. д.

Соответствующая выражению (4) зависимость N_r от Z изображена графически на рис. 2. Этот пример показывает, что статистическая модель Томаса—Ферми не исключает в принципе возможность описания на ее основе некоторых не только одноступенчатых, но и многоступенчатых зависимостей, относящихся к распределению атомных электронов.

Зависимость между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в атоме уровни с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел

Крайне интересный случай описания одноступенчатой зависимости, вытекающего из рассмотрения статистической модели, представляет зависимость между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в атоме уровни $(n + l)$ -группы с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

Суммируя отвечающие описанию (1) величины N_l для совокупности подгрупп с данным значением $n + l$, можно написать

$$N_{n+l} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq \frac{1}{6}(n+l)^3, \\ 2q^2(6Z)^{1/3} - \frac{2}{3}(4q^3 - q) - \frac{1}{6}(n+l)^3 - \\ - (n+l) \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n+l) - \frac{1}{6} \right], & \\ \text{если } \frac{1}{6}(n+l)^3 \leq Z \leq \frac{1}{6}(n+l+1)^3, & \\ 2q^2, & \text{если } Z \geq \frac{1}{6}(n+l+1)^3, \end{cases} \quad (6)$$

где

$$q = 0,5 \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]. \quad (7)$$

Эта зависимость N_{n+l} от Z представлена на рис. 3, где, как и на предыдущих рисунках, кружком показаны эмпирические значения N_{n+l} только в том случае, если они не совпадают строго с вычисленными по (6). Из этого рисунка видно, что описание (6) на всем протяжении периодической системы хорошо согласуется с опытом.

Выражения (6), (7) получены на основе модели Томаса — Ферми преобразованием (1) без нормировки на полное число электронов в нейтральном атоме. Если осуществить такую нормировку, то в данном случае достигается особенно хорошее совпадение между предсказанием, вытекающим из рассмотрения статистической модели, и эмпирическими данными о распределении электронов по $(n + l)$ -группам. Опуская изложение описанного способа нормировки [147, 155], укажем здесь лишь конечный результат, к которому приводит такая нормировка в случае зависимости между Z и N_{n+l} . Выражение (6) преобразуется при этом в следующее:

$$N_{n+l} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leqslant {}^0Z_{n+l}, \\ Z - {}^0Z_{n+l}, & \text{если } {}^0Z_{n+l} \leqslant Z \leqslant {}_{n+l}Z, \\ 0,5 \left[n + l + \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) \right]^2, & \text{если } Z \geqslant {}_{n+l}Z, \end{cases} \quad (8)$$

где граничные значения ${}^0Z_{n+l}$ и ${}_{n+l}Z$ равны

$$\begin{aligned} {}^0Z_{n+l} &= \frac{1}{6} (n + l)^3 + (n + l) \times \\ &\times \left[\frac{1}{2} \cos^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

и

$$\begin{aligned} {}_{n+l}Z &= \frac{1}{6} (n + l + 1)^3 + (n + l + 1) \times \\ &\times \left[\frac{1}{2} \sin^2 \frac{1}{2} \pi (n + l) - \frac{1}{6} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

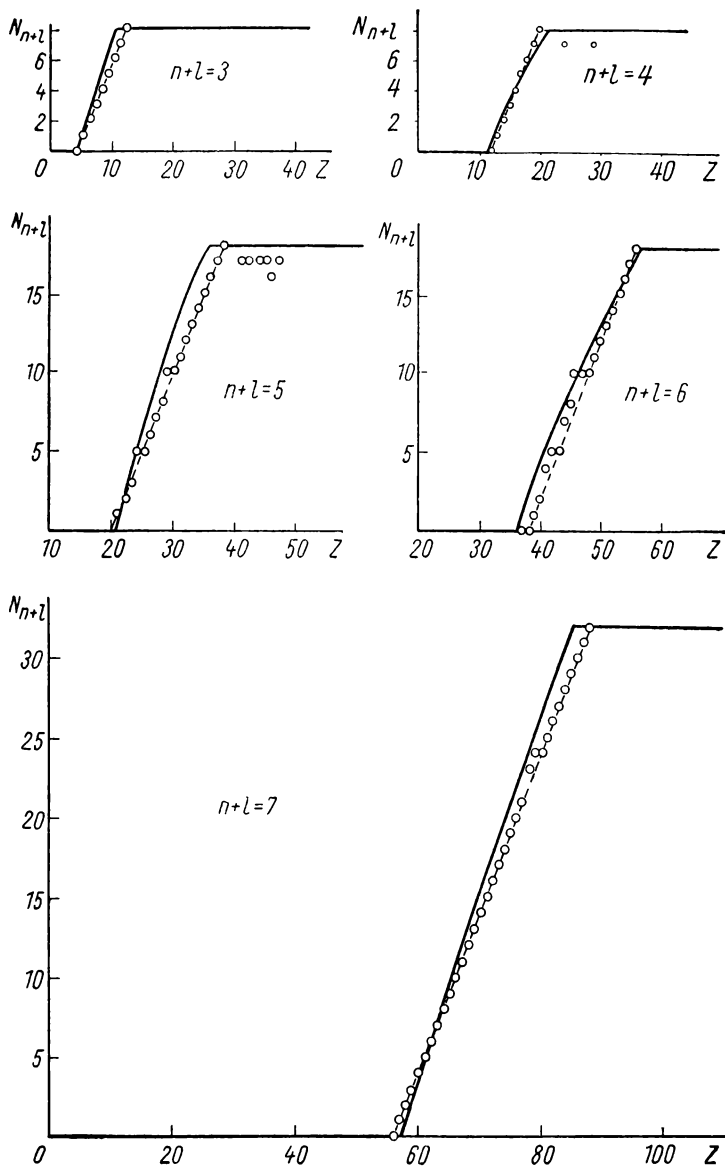


Рис. 3. Зависимость между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в атоме уровни $(n+l)$ -группы с заданным значением $n+l$. Сплошная линия — статистическая модель по формулам (6) и (7); пунктирная — по (8) — (10); кружком показаны эмпирические значения N_{n+l} , когда они не совпадают полностью с описанием по формулам (6) и (7).

Выражения (8)—(10) полностью совпадают с описанием зависимости между Z и N_{n+l} , полученным ранее [107, 109] на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Вычисленные в соответствии с (8)—(10) значения N_{n+l} в подавляющем большинстве точно совпадают с эмпирическими, а встречающиеся в единичных случаях отклонения весьма невелики. Это совпадение иллюстрируется рис. 3, где сплошной линией показана предсказываемая статистической моделью зависимость N_{n+l} от Z , отвечающая описанию (6) и (7), а пунктиром — описанию (8)—(10). Пунктирная линия, как и на предыдущих рисунках, не изображена на графике в тех интервалах Z , где нормировка не вызывает изменения величины N_{n+l} и где описание (8)—(10) совпадает с (6).

В ы в о д ы

1. На основе статистической модели с использованием приближения функции Томаса—Ферми по Титцу описаны следующие зависимости:

а) между Z и числом $N_{n,l}$ электронов, заполняющих в атоме уровни подгруппы с данным сочетанием значений главного и орбитального квантовых чисел,

б) между Z и числом N_r электронов, заполняющих в атоме уровни совокупности подгрупп с одинаковым значением разности $n - l$,

в) между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в атоме уровни $(n + l)$ -группы с данным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

2. Две из перечисленных в п. 1 зависимости (а) и (в) являются одноступенчатыми и описываются при помощи двух граничных значений Z , в промежутке между которыми предсказывается заполнение соответствующей группы или подгруппы уровней. Зависимость (б) между Z и N_r , описанная на основе модели Томаса — Ферми, имеет многоступенчатый вид.

3. Наилучшее совпадение с эмпирическими данными об электронных конфигурациях атомов (среди рассмотренных в данном сообщении случаев) дает описание на основе модели Томаса — Ферми зависимости между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в атоме уровни $(n + l)$ -группы с заданным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел.

4. Применение предложенного автором [147, 155] способа нормировки на полное число электронов в нейтральном атоме приводит к модификации описания зависимости между Z и N_{n+l} на основе модели Томаса — Ферми, при которой это описание полностью совпадает с выражением той же зависимости для групповой модели атома, полученным ранее в качестве следствия правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

К СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКЕ ДВУХ ВАРИАНТОВ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОНОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [163]

Применение предложенной Титцем [60] аппроксимации функции Томаса — Ферми для нейтральных атомов

$$\varphi_0(x) = [1 + (\pi/8)^{2/3}x]^{-2} \quad (1)$$

позволяет, как это было им показано [61], дать решение задачи о распределении атомных электронов на основе статистической модели в виде простой алгебраической функции, описывающей в явной форме зависимость между атомным номером элемента и числом s -, p -, d - и f -электронов в электронной оболочке нейтрального невозбужденного атома.

Подобные решения интересны, так как их можно использовать для вывода ряда следствий и некоторых общих правил, вытекающих из рассмотрения статистической модели. Так было, например, дано [145—147, 153] теоретическое обоснование сформулированного ранее в результате обобщения эмпирических данных правила, согласно которому с увеличением атомного номера элемента электроны заполняют в основном состоянии атомов квантовые уровни последовательно — от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением этой суммы [12, 15]. Этому правилу, как и вообще группировке электронных уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел, принадлежит важная роль в теории периодической системы элементов [20, 21].

В работах [61, 62] описаны два варианта решения при помощи функции (1) задачи о зависимости между Z и

распределением электронов в статистической модели. В одном из них используется подстановка выражения (1) в известное уравнение Ферми для числа электронов с моментом количества движения $\hbar k$

$$N_k = 2 (6Z/\pi^2)^{1/3} k \int \left[x\varphi_0(x) - \left(\frac{4}{3\pi Z} \right)^{2/3} k^2 \right]^{1/2} \frac{dx}{x}, \quad (2)$$

что приводит [61] к выражению

$$N_k = 4 (6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right], \quad (3)$$

где N_k — число электронов, заполняющих в атоме уровни с данным значением квантового числа k ; при этом принимается, что состояниям s , p , d , f соответствуют полуцелые значения k , равные $1/2$, $3/2$, $5/2$, $7/2$ [79].

Второй путь отличается от предыдущего тем, что число N_l электронов с орбитальным моментом $\hbar \sqrt{l(l+1)}$ определяется по Тейсу [159] как разность между числом $N(l^2 \hbar^2)$ электронов, квадрат орбитального момента которых больше $L^2 = l^2 \hbar^2$, и числом $N(l+1)^2 \hbar^2$ электронов, квадрат орбитального момента которых больше $L^2 = (l+1)^2 \hbar^2$, причем [164]

$$N(L^2) = Z \int \left[x\varphi_0(x) - (L^2/\hbar^2) \left(\frac{4}{3\pi Z} \right)^{2/3} \right]^{3/2} \frac{dx}{x}. \quad (4)^*$$

Соответствующее выражение для N_l по Титцу [62, 164] имеет вид

$$N_l = \left(\frac{8}{3} \right) [l^3 - (l+1)^3] + (48Z)^{1/3} [(l+1)^2 - l^2], \quad (5)$$

где состояниям s , p , d , f отвечают целые значения орбитального квантового числа $l = 0, 1, 2, 3$. Таким образом, уравнения (3) и (5) представляют собой две модификации решения на основе модели Томаса — Ферми одной и той же задачи о зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в нейтральном атоме.

В результате сопоставления вычисленных по уравнениям (3) и (5) и сведенных в таблицу значений N_k и N_l

* Интегрирование в (4), как и в (2), распространяется на ту область положительных значений безразмерной переменной x , в пределах которой входящее в подынтегральную функцию выражение в квадратных скобках положительно.

в работе [62] было сделано заключение о преимуществах формулы (5) и в последующем [164] ее применению отдано предпочтение перед формулой (3). Однако в работе [62] не было принято во внимание, что функции, отвечающие уравнениям как (3), так и (5), не нормированы строго на полное число электронов. В настоящем сообщении выясняется значение данного обстоятельства для сравнительной оценки указанных двух модификаций решения задачи о распределении электронов в статистической модели.

Приведем прежде всего уравнения (3) и (5) к более удобному для сравнения виду. А именно, заменив k в уравнении (3) на $l + 1/2$ и раскрыв квадратные скобки, вместо (3) и (5) получим*

$$N_k = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 \quad (6)$$

и

$$N_l = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 - \frac{2}{3}. \quad (7)$$

Введем далее некоторое уточнение в описание зависимости N_k и N_l от Z , приняв во внимание, что число электронов не может быть меньше нуля. Поэтому вместо (6) напомним

$$N_k = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_k \\ 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2, & \text{если } Z \geq {}^0Z_k, \end{cases} \quad (8)$$

где

$${}^0Z_k = \frac{1}{6}(2l + 1)^3. \quad (8a)$$

Аналогично вместо уравнения (7) напомним

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l \\ 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 - \frac{2}{3}, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (9)$$

где

$${}^0Z_l = \frac{1}{6} \left[2l + 1 + \frac{1}{3(2l + 1)} \right]^3. \quad (9a)$$

* Здесь и ниже мы пользуемся обозначениями с индексами k и l , принимая, что первый из них относится к преобразованиям исходного уравнения (3), а второй — к преобразованиям исходного уравнения (5).

Пользуясь выражениями (8) и (9), найдем решение для суммарного числа электронов. Пусть $q = l_{\text{макс}} + 1$, где $l_{\text{макс}}$ — максимальное значение орбитального квантового числа, при котором N_k , отвечающее выражению (8) и N_l — выражению (9), больше нуля. Тогда

$$\sum_{l=0}^{q-1} N_k = 2q^2 (6Z)^{1/3} - \frac{2}{3} (4q^3 - q), \quad (10)$$

при условии, что

$$2q - 1 \leq (6Z)^{1/3} \leq 2q + 1 \quad (10a)$$

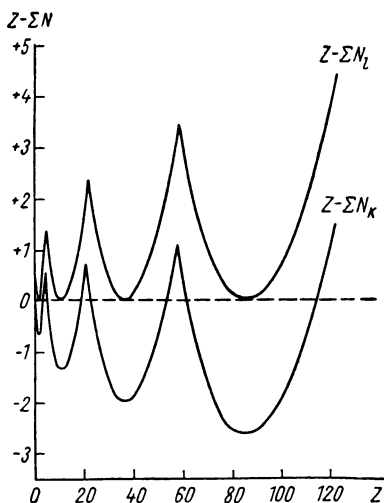
и

$$\sum_{l=0}^{q-1} N_l = 2q^2 (6Z)^{1/3} - \frac{8}{3} q^3, \quad (11)$$

при условии, что

$$2q - 1 + \frac{1}{3(2q-1)} \leq (6Z)^{1/3} \leq 2q + 1 + \frac{1}{3(2q+1)}. \quad (11a)$$

На рисунке показана зависимость между Z и разностью $Z - \sum N_k$ по уравнению (10) и $Z - \sum N_l$ по уравнению (11). Как видно, сумма N_l почти всегда меньше Z , причем максимальные значения разности $Z - \sum N_l$ достигают весьма внушительных размеров. Максимальные абсолютные значения разности $Z - \sum N_k$ несколько меньше, причем знак этой разности изменяется в зависимости от Z . Поэтому, если принять во внимание нарушение условия нейтральности атома, то вряд ли можно согласиться с общим заключением о пре-



Разность между Z и суммарным числом электронов, вычисленным по формулам (10) и (11).

имуществах описания (9) перед (8). Односторонний характер отклонений и более сильное нарушение условия равенства Z суммарному числу электронов в экстремальных случаях для описания (9) говорят скорее не в пользу данного варианта.

Из выражений (8а) и (9а) следует, что границы интервалов значений Z , в пределах которых статистической моделью предсказывается заполнение только s -состояний, или s - и p -состояний, или s -, p - и d -состояний и т. д., несколько сдвинуты в сторону более высоких значений 0Z_l по сравнению с 0Z_k . Если сопоставить вычисленные по (8а) и по (9а) граничные значения Z с эмпирическими, то можно констатировать несколько лучшее совпадение для 0Z_k по уравнению (8а), чем для 0Z_l по уравнению (9а).

Все сказанное выше относится, однако, к сравнению выражений (8) и (9) без нормировки на полное число электронов. Осуществление такой нормировки, которая оправдывается чисто теоретическими соображениями, вытекающими из существа физической модели нейтрального атома, приводит к своеобразному изменению описания зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели. Пользуясь способом, принцип которого был описан в работах [147, 155], подставим в выражение (10) и (10а) вместо $(6Z)^{1/2}$ некоторую функцию $F_k(Z)$ и в выражения (11) и (11а) соответственно функцию $F_l(Z)$ и определим эти функции условием равенства Z суммарному числу электронов

$$Z = 2q^2 F_k(Z) - \frac{2}{3} (4q^3 - q), \quad (12)$$

при условии, что

$$2q - 1 \leq F_k(Z) \leq 2q + 1, \quad (12a)$$

и

$$Z = 2q^2 F_l(Z) - \frac{8}{3} q^3 \quad (13)$$

при условии, что

$$2q - 1 + \frac{1}{3(2q-1)} \leq F_l(Z) \leq 2q + 1 + \frac{1}{3(2q+1)}. \quad (13a)$$

Из выражений (12) и (12а) следует

$$F_k(Z) = \frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3} q - \frac{1}{3q}, \quad (14)$$

при условии, что

$$\frac{1}{6} (2q-1)^3 - \frac{1}{6} (2q-1) \leq Z \leq \frac{1}{6} (2q+1)^3 - \frac{1}{6} (2q+1) \quad (14a)$$

и из выражений (13) и (13a)

$$F_l(Z) = \frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3} q \quad (15)$$

при условии, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{6} (2q-1)^3 - \frac{1}{6} (2q-1) - \frac{2q(q-1)}{3(2q-1)} \leq Z \leq \frac{1}{6} (2q+1)^3 - \\ - \frac{1}{6} (2q+1) - \frac{2q(q+1)}{3(2q+1)}. \end{aligned} \quad (15a)$$

Подставляя теперь функцию $F_\kappa(Z)$, отвечающую уравнению (14) и условию (14a), вместо $(6Z)^{1/3}$ в выражение (8), после несложных преобразований получим следующее нормированное на полное число электронов в нейтральном атоме описание зависимости N_κ от Z :

$$N_\kappa = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_\kappa, \\ \alpha Z - \beta_\kappa, & \text{если } Z \geq {}^0Z_\kappa, \end{cases} \quad (16)$$

где

$${}^0Z_\kappa = \frac{1}{6} (2l+1)^3 - \frac{1}{6} (2l+1), \quad (16a)$$

$$\alpha = (2l+1) q^{-2}, \quad (16б)$$

$$\beta_\kappa = 2(2l+1) \left(2l+1 + \frac{1}{3} q^{-1} - \frac{4}{3} q \right), \quad (16в)$$

при сохранении условия (14a) для Z и q ($q = l+1, l+2 \dots$ и т. д.).

Соответственно, заменив $(6Z)^{1/3}$ в выражении (9) на функцию $F_l(Z)$, отвечающую уравнению (15) и условию (15a), получим

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l, \\ \alpha Z - \beta_l, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (17)$$

где

$${}^0Z = \frac{1}{6} (2l + 1)^3 - \frac{1}{6} (2l + 1) - \frac{2l(l + 1)}{3(2l + 1)}, \quad (17a)$$

$$\alpha = (2l + 1) q^{-2}, \quad (17b)$$

$$\beta_l = 2(2l + 1) \left(2l + 1 - \frac{4}{3} q \right) + \frac{2}{3}, \quad (17b)$$

при сохранении условия (15а) для Z и q ($q = l + 1$, $l + 2 \dots$ и т. д.).

В табл. 1 и 2 приведены граничные значения 0Z_k и 0Z_l , вычисленные по уравнениям (16а) и (17а), в сопоставлении с аналогичными граничными значениями Z по уравнениям (8а) и (9а).

Т а б л и ц а 1

Граничные значения 0Z_k , при которых соответственно выражениям (8) или (16) в атоме еще не должно быть электронов с данным l

l	Граничные значения 0Z_k		Изменение в результате нормировки на полное число электронов
	без нормировки, по уравнению (8а)	после нормировки, по уравнению (16а)	
0	0,166...	0	—0,166...
1	4,5	4	—0,5
2	20,833...	20	—0,833...
3	57,166...	56	—1,166...
4	121,5	120	—1,5

Т а б л и ц а 2

Граничные значения 0Z_l , при которых соответственно выражениям (9) или (17) в атоме еще не должно быть электронов с данным l

l	Граничные значения 0Z_l		Изменение в результате нормировки на полное число электронов
	без нормировки, по уравнению (9а)	после нормировки, по уравнению (17а)	
0	0,39	0,00	—0,39
1	5,02	3,56	—1,46
2	21,67	19,20	—2,47
3	58,34	54,85	—3,49
4	123,0	118,5	—4,5

Как показано в табл. 1 и 2, нормировка сильнее сказывается на изменении граничных значений 0Z_l при переходе от уравнения (9а) к (17а), чем на изменении граничных значений 0Z_k при переходе от уравнения (8а) к (16а). При этом в результате нормировки изменяется относительное положение граничных значений 0Z_k и 0Z_l . Если до нормировки 0Z_l больше 0Z_k , то после нормировки 0Z_l становится меньше 0Z_k .

Из уравнений (6)—(9) следует, что при данных l и Z величины N_k (до нормировки) всегда выше соответствующих величин N_l , если N_k больше нуля. После нормировки на полное число электронов это соотношение между N_k и N_l не сохраняется, разность $N_k - N_l$ при вычислении ее соответственно выражениям (16) и (17) становится меньше, чем при вычислении по уравнениям (8) и (9), и знак этой разности меняется в зависимости от сочетания значений Z и l (см. табл. 3 и 4).

Таблица 3
Разность $N_k - N_l$, вычисленная в соответствии с выражениями (8) и (9) без нормировки на полное число электронов

q	Z	s	p	d	f	$\Sigma N_k - \Sigma N_l$
1	$0,39 \leq Z \leq 4,5$	0,666...	± 0	± 0	± 0	0,666...
2	$5,02 \leq Z \leq 20,833$	0,666...	0,666...	± 0	± 0	1,333
3	$21,67 \leq Z \leq 57,166$	0,666...	0,666...	0,666...	± 0	2,0
4	$58,34 \leq Z \leq 121,5$	0,666...	0,666...	0,666...	0,666...	2,666...

Таблица 4
Разность $N_k - N_l$ после нормировки на полное число электронов, вычисленная в соответствии с выражениями (16) и (17)

q	Z	s	p	d	f	$\Sigma N_k - \Sigma N_l$
1	$0 \leq Z \leq 3,56$	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0
2	$4 \leq Z \leq 19,2$	$+0,333...$	$-0,333...$	± 0	± 0	± 0
3	$20 \leq Z \leq 54,85$	$+0,444...$	± 0	$-0,444...$	± 0	± 0
4	$56 \leq Z \leq 118,5$	$+0,5$	$+0,166...$	$-0,166$	$-0,5$	± 0

В итоге можно констатировать, что нормировка на полное число электронов приводит к значительному сближению

двух рассмотренных здесь вариантов описания зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели атома. То обстоятельство, что это сближение в результате нормировки происходит в большей степени за счет изменения граничных значений 0Z_l и в меньшей степени за счет изменения граничных значений 0Z_h , говорит, опять-таки, о некоторых преимуществах того из двух рассмотренных вариантов решения задачи о распределении электронов в статистической модели, который отвечает (3), (6), (8).

Заметим в заключение, что описание (16)—(16в), полученное после введения нормирующей поправки в (8), дает целочисленные граничные значения Z для интервалов, в пределах каждого из которых должно происходить заполнение совокупности уровней с одним значением суммы главного и орбитального квантовых чисел, полностью совпадающие с эмпирическими и с предсказываемыми на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп.

О НОРМИРОВКЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [165]

В работах [147, 155] было обращено внимание на то обстоятельство, что полученные Титцем [61, 62] при помощи аппроксимации функции Томаса — Ферми [60] аналитические выражения, описывающие распределение электронов в статистической модели нейтрального атома, не нормированы строго на полное число электронов. В связи с этим был предложен [147, 155] способ нормировки, который приводит к некоторому видоизменению общей формы описания зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели, а именно: вместо плавных кривых, выражающих эту зависимость при разнообразных ранее известных модификациях решения задачи о распределении атомных электронов на основе статистической модели [101, 154, 159, 61, 62, 162], в результате преобразования формулы Титца с нормировкой на полное число электронов на графике $N_l = f(Z)$ получают ломаные линии [147, 155]. Изменение угла наклона этих линий происходит в точках, отвечающих граничным значениям Z , в промежутках между которыми статистической моделью предсказывается заполнение только

s -, или s - и p -, или s -, p - и d -состояний и т. д. При этом нормировка несколько изменяет предсказываемые статистической моделью значения Z_l — атомного номера элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появляться первый s -, p -, d - или f -электрон. Все это говорит о том, что вопрос о нормировке на полное число электронов заслуживает внимания при решении задачи о распределении атомных электронов на основе статистической модели и в особенности при сравнительной оценке различных модификаций такого решения [163].

Интересным примером, весьма отчетливо иллюстрирующим значение подобной нормировки, может служить рассмотрение с данной точки зрения предложенного сравнительно недавно Мозером [166] видоизменения описанного в работе [61] решения задачи о распределении электронов в статистической модели.

Хорошо известным уравнением статистической теории, описывающим для модели Томаса — Ферми зависимость между Z и числом N_k электронов с моментом количества движения $\hbar k$, является следующее:

$$N_k = 2 \left(\frac{6Z}{\pi^2} \right)^{1/3} k \int \left[x \varphi_0(x) - \left(\frac{4}{3\pi Z} \right)^{2/3} k^2 \right]^{1/2} \frac{dx}{x}. \quad (1)$$

Квантовое число k принимает полуцелые значения ($k = 1/2, 3/2, 5/2 \dots$ и т. д.). Мозер сделал попытку модернизировать это уравнение с учетом того обстоятельства, что в современной квантовой теории момент количества движения определяется выражением $\hbar \sqrt{l(l+1)}$, где l — орбитальное квантовое число, принимающее целочисленные значения ($l = 0, 1, 2 \dots$ и т. д.). Он заметил, что предсказываемые статистической моделью величины Z_l , отвечающие первому появлению d - и f -электронов ($l = 2$ и $l = 3$), могут быть несколько улучшены, если заменить квантовое число k в подынтегральной части уравнения (1) на $\sqrt{l(l+1)}$, оставив его без изменения в множителе перед знаком интеграла*. Таким образом, модифицированное по Мозеру исходное уравнение, выражающее зависимость между Z и числом N_l электронов

* Дело в том, что замена полуцелого квантового числа k в этом множителе на $\sqrt{l(l+1)}$ привела бы к явно неудовлетворительному результату, так как вычисление числа s -электронов ($l = 0$) при любом значении Z тогда давало бы нуль.

с заданным значением орбитального квантового числа, можно написать так:

$$N_l = 2 \left(\frac{6Z}{\pi^2} \right)^{1/3} \left(l + \frac{1}{2} \right) \int \left[x \varphi_0(x) - \left(\frac{4}{3\pi Z} \right)^{2/3} l(l+1) \right]^{1/2} \frac{dx}{x}. \quad (2)$$

Пользуясь далее аппроксимацией для функции Томаса — Ферми $\varphi_0(x)$ по Титцу [60], получим, согласно работе [166], следующее отвечающее модификации Мозера аналитическое выражение функции распределения:

$$N_l = 4 (6Z)^{1/3} \left(l + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} \sqrt{l(l+1)} \right], \quad (3)^*$$

где Z — атомный номер элемента и N_l — число s -, p -, d - и f -электронов.

Принимая во внимание, что число электронов не может быть меньше нуля, и несколько преобразуя уравнение (3), приведем его к виду

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l \\ 2(2l+1)(6Z)^{1/3} - 4(2l+1)\sqrt{l(l+1)}, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (4)$$

где

$${}^0Z_l = \frac{4}{3} (l^2 + l)^{3/2}. \quad (4a)$$

Подстановкой в выражение (4) значения $N_l = 1$ можно найти, подобно тому как это было сделано в работе [166], выражение для величины Z_l , отвечающей в соответствии с описанием (4) первому появлению s -, p -, d - и f - электронов, а именно**:

* В оригинале работы [166], стр. 46, допущена опечатка: в квадратных скобках вместо $\sqrt{l(l+1)}$ стоит $\sqrt{L}$.

** Здесь уместно заметить, что независимо от работы Мозера [166] на основе решений, описанных в работах [61, 62], ранее были получены [157] аналогичного типа аналитические выражения для предсказываемых статистической моделью величин $Z_{n,l}$ и Z_{n+l} , отвечающих первому появлению электрона с заданным сочетанием значений двух квантовых чисел — главного и орбитального — и с заданным значением суммы $n+l$. Вычисленные на этой основе значения Z_{n+l} оказались в согласии с правилом последовательного заполнения $(n+l)$ -групп [12, 15].

$$Z_l = \frac{1}{6} \left[2 \sqrt{l(l+1)} + \frac{1}{2(2l+1)} \right]^3. \quad (46)$$

Величина Z_l по уравнению (46) представляет собой атомный номер элемента, в электронной оболочке атомов которого статистической моделью в модификации Мозера предсказывается появление первого электрона, заполняющего уровень с данным значением орбитального квантового числа l . При этом подразумевается, что предсказываемые уравнением (46) значения Z_l относятся к модели нейтрального атома, т. е. атома, в котором суммарное число электронов равно заряду ядра. На этом представлении, собственно, и основывается сопоставление вычисленных по уравнению (46) величин Z_l с эмпирическими для нейтральных атомов, которое в работе [166] послужило основанием для вывода о преимуществах рассматриваемой модификации. Однако, как будет видно из последующего изложения, подобное сопоставление, сделанное без учета нормировки функции распределения, еще не дает достаточных оснований к такому выводу.

Чтобы выяснить, насколько формулы (4), (4а), а следовательно, и (46) удовлетворяют требованию равенства Z суммарному числу электронов в нейтральном атоме, суммируем (4) по всем значениям l от $l = 0$ до некоторого максимального значения $l_{\text{макс}} = q - 1$:

$$\sum_{l=0}^{q-1} N_l = 2q^2 (6Z)^{1/3} - 4 \sum_{l=0}^{q-1} (2l+1) \sqrt{l(l+1)}, \quad (5)$$

где $q = 1, 2, 3 \dots$ и т. д., при условии, что

$$\frac{4}{3} (q^2 - q)^{3/2} \leq Z \leq \frac{4}{3} (q^2 + q)^{3/2}. \quad (5a)$$

Пользуясь приближением с точностью до первого знака после запятой, можно принять:

$$\sum_{l=0}^{q-1} (2l+1) \sqrt{l(l+1)} = \frac{2}{3} q^3 - \frac{5}{12} q - \frac{1}{4} \quad (6)$$

и соответственно

$$Z - \sum_{l=0}^{q-1} N_l = Z - 2q^2 (6Z)^{1/3} + \frac{8}{3} q^3 - \frac{5}{3} q - 1 \quad (7)$$

при $q = 1, 2, 3 \dots$ и т. д. и при сохранении условия (5а) для соотношения Z и q .

Исследование функции (7) показывает, что наибольшие отклонения от нуля разности $Z - \sum N_l$ при каждом заданном q должны иметь место, если $Z = \frac{4}{3}q^3$. Подставляя это значение для Z в формулу (7), найдем

$$Z - \sum_{l=0}^{q-1} N_l = -\frac{5}{3}q - 1, \text{ если } Z = \frac{4}{3}q^3. \quad (8)$$

Табл. 1, в которой приведены вычисленные по формуле (8) и соответствующие им округленные до целого числа значения Z , $\sum N_l$ и $Z - \sum N_l$, показывает, что размеры экстремальных отклонений от равенства Z сумме N_l без нормировки полученного Мозером выражения функции распределения весьма велики. В этих условиях едва ли можно придавать какое-либо значение тому небольшому улучшению совпадения с опытом вычисленных по уравнению (4б) величин Z_l для первого появления d - и f -электронов, о котором говорится в работе [166], если иметь в виду модель *нейтрального атома*.

Т а б л и ц а 1

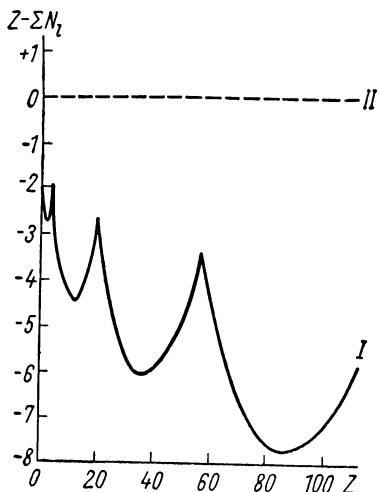
Вычисленные в соответствии с выражением (8) экстремальные значения разности $Z - \sum N_l$

q	Вычислено по формуле (8)		Округлено до целого числа		
	$Z = \frac{4}{3}q^3$	$Z - \sum N_l$	Z	$\sum N_l$	$Z - \sum N_l$
1	1,333...	-2,666...	1	4	-3
2	10,666...	-4,333...	11	15	-4
3	36,0	-6,0	36	42	-6
4	85,333...	-7,666...	85	93	-8

В табл. 1 приведены случаи максимальных [для нескольких значений q и соответствующих им и условию (5а) интервалов Z] отклонений от условия равенства Z суммарному числу электронов, вычисленному на основании модификации Мозера. На рисунке показан общий ход зависимости между Z и величиной разности $Z - \sum N_l$. Как видно на этом рисунке, при любых положительных значениях Z эта разность отрицательна. Следовательно, строго говоря,

полученное на основе модификации Мозера для модели нейтрального атома выражение функции распределения описывает электронную оболочку не нейтральных атомов, а отрицательно заряженных атомных ионов с некоторым (довольно значительным) избытком общего числа электронов по отношению к заряду ядра. Совершенно очевидно, что в этих условиях сопоставление вычисленных граничных значений 0Z_l и Z_l с эмпирическими для *нейтральных атомов* нельзя считать обоснованным. Чтобы судить о том, какие граничные значения Z предсказывает статистическая модель в данной модификации для нейтральных атомов, необходимо предварительно ввести соответствующую поправку в выражение функции распределения с учетом нормировки на полное число электронов.

Чтобы ввести такую поправку, мы поступим аналогично тому, как это для других модификаций было сделано в работах [155, 147, 163], а именно: отправляясь от уравнений (4), (4а), преобразуем выражение функции распределения так, чтобы привести его в соответствие с требованием равенства Z сумме N_l . Такое преобразование можно осуществить заменой $(6Z)^{1/2}$ в уравнении (5) некоторой функцией $F(Z)$ и определением вида этой функции исходя из равенства



Разность между Z и суммой значений N_l , вычисленной по формуле (5) для модификации Мозера без нормировки на полное число электронов — сплошная линия; пунктирная линия отвечает модели нейтрального атома.

$$Z = 2q^2 F(Z) - 4 \sum_{l=0}^{q-1} (2l+1) \sqrt{l(l+1)} \quad (9)$$

при $q = 1, 2, 3 \dots$ и т. д. и при условии, что

$$2 \sqrt{q^2 - q} \leq F(Z) \leq 2 \sqrt{q^2 + q}.$$

Из уравнения (9) и условия (9а) следует, что

$$F(Z) = \frac{Z}{2q^2} + \frac{2}{q^2} \sum_{l=0}^{q-1} (2l+1) \sqrt{l(l+1)} \quad (10)$$

при условии

$$4 \left[q^2 \sqrt{q^2 - q} - \sum_{l=0}^{q-1} (2l+1) \sqrt{l(l+1)} \right] \leq Z \leq \\ \leq 4 \left[q^2 \sqrt{q^2 + q} - \sum_{l=0}^{q-1} (2l+1) \sqrt{l(l+1)} \right]. \quad (10a)$$

Пользуясь приближением (6), можно вместо (10) и (10а) написать

$$F(Z) = \frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3} q - \frac{5}{6q} - \frac{1}{2q^2} \quad (11)$$

при $q = 1, 2, 3 \dots$ и т. д. и при условии

$$4q^2 \sqrt{q^2 - q} - \frac{8}{3} q^3 + \frac{5}{3} q + 1 \leq Z \leq 4q^2 \sqrt{q^2 + q} - \\ - \frac{8}{3} q^3 + \frac{5}{3} q + 1. \quad (11a)$$

Подставив $F(Z)$ из уравнения (11) [и принимая во внимание (11а)] вместо $(6Z)^{1/3}$ в выражение (4), получим вытекающее из него, но нормированное на полное число электронов описание зависимости между Z и N_l :

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l, \\ \frac{2l+1}{q^2} Z - 2(2l+1) \left(2 \sqrt{l^2 + l} - \frac{4}{3} q + \right. \\ \quad \left. + \frac{5}{6q} + \frac{1}{2q^2} \right), & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (12)$$

где $q = l+1, l+2, l+3$ и т. д. и

$${}^0Z_l = 4(l+1)^2 \sqrt{l^2 + l} - \frac{8}{3} (l+1)^3 + \frac{5}{3} (l+1) + 1. \quad (12a)$$

Значения Z , при которых $N_l = 1$, в данном случае равны

$$Z_l = 4(l+1)^2 \sqrt{l^2 + l} - \frac{8}{3}(l+1)^3 + \frac{5}{3}(l+1) + \frac{(l+1)^2}{2l+1} + 1. \quad (126)$$

В табл. 2 сопоставлены вычисленные по (4а), (4б), (12а) и (12б) значения 0Z_l и Z_l , отвечающие модификации Мозера без нормировки (4а), (4б) и после нормировки на полное число электронов (12а), (12б).

Т а б л и ц а 2

Значения 0Z_l и Z_l , вычисленные для модификации Мозера без нормировки и после нормировки на полное число электронов

l	Без нормировки		После нормировки	
	0Z_l по уравнению (4а)	Z_l по уравнению (4б)	0Z_l по уравнению (12а)	Z_l по уравнению (12б)
0	0	0,02	0	1,0
1	3,8	4,5	5,6	6,9
2	19,6	20,8	22,2	24,0
3	55,4	57,2	58,7	61,0

Как видно, нормировка приводит к очень сильному увеличению предсказываемых статистической моделью в модификации Мозера величин 0Z_l и Z_l , причем вычисленные по уравнению (12б) величины Z_l для p -, d - и f -электронов оказываются намного выше эмпирических. Таким образом, отмеченные в работе [166] преимущества данной модификации исчезают, если принять во внимание необходимость нормировки функции распределения на полное число электронов в модели нейтрального атома. Этот случай показывает, что сравнительная оценка различных модификаций решения задачи о распределении атомных электронов на основе статистической модели может быть ошибочной, если она делается без учета нормировки на полное число электронов.

В ы в о д ы

1. Показано, что предложенная Мозером в работе [166] модификация решения задачи о распределении электронов в статистической модели нейтрального атома не удовлетворяет условию сохранения равенства Z суммарному числу электронов в такой модели.

2. Применительно к рассмотренной модификации предложен способ нормировки на полное число электронов и получено строго нормированное выражение функции распределения.

3. Найдены отвечающие нормированной функции распределения аналитические выражения для граничных значений 0Z_l , в промежутках между которыми статистической моделью (в рассмотренной модификации) предсказывается заполнение только s -состояний, или s - и p -состояний, или s -, p -, d - и s -, p -, d - и f -состояний, а также выражения для значений Z_l , соответствующих первому появлению s -, p -, d - и f -электронов.

4. Показано, что в случае модификации Мозера нормировка функции распределения приводит к сильному изменению граничных значений 0Z_l и Z_l и сделано заключение о важности строгой нормировки на полное число электронов при сравнительной оценке различных вариантов решения задачи о распределении электронов в статистической модели.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОБОБЩЕННОЙ ФОРМУЛЫ ТИТЦА С НОРМИРОВКОЙ НА ПОЛНОЕ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НЕЙТРАЛЬНОГО АТОМА [167]

В работе [157] указывалось, что преобразованием, подобным использованному ранее в работах [152] и [145, 153], два выражения для чисел заполнения электронных уровней атомов, полученные Титцем [61, 62] на основе модели Томаса — Ферми, могут быть приведены к следующему удобному простому и удобному для сравнения между собой виду:

$$N_l = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 \quad (1)$$

и

$$N_l = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 - \frac{2}{3}. \quad (2)$$

Обобщая эти два уравнения, можно написать

$$N_l = 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 - \delta, \quad (3)$$

где N_l — число электронов, заполняющих в статистической модели атома уровни с данным l , l — орбитальное квантовое число, Z — атомный номер элемента, δ — некоторый независящий от Z и l параметр.

Решение задачи о распределении электронов, которое приводит к выражениям (1) и (2), получено на основе модели нейтрального атома [61, 62]. В такой модели суммарное число электронов должно быть равно заряду ядра Z . Это условие вытекает из физического смысла модели нейтрального атома. Однако вследствие приближенного характера основанных на рассмотрении статистической модели решений это условие не всегда строго выполняется. По отношению к уравнению (1) на это обстоятельство было обращено внимание в работах [145, 153], а затем предложен способ введения соответствующей коррективы и вместо уравнения (1) получена новая форма выражения зависимости между Z и распределением электронов в статистической модели, удовлетворяющая требованиям строгой нормировки на полное число электронов [147, 155].

Следует отметить тот факт, что введение нормирующей поправки, как это предполагалось в работах [145, 153] и было подтверждено в работах [155] и [147], привело к улучшению совпадения с опытом вычисленных теоретически граничных значений Z , в промежутках между которыми статистической моделью предсказывается заполнение совокупности уровней с заданным значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. Полученное на этой основе выражение зависимости между Z и числом N_{n+l} электронов, заполняющих в атоме уровни $(n + l)$ -группы с данным значением суммы $n + l$, в подавляющем большинстве случаев дает полное совпадение вычисленных значений N_{n+l} с эмпирическими [161] на всем протяжении периодической системы. Таким образом, введение нормирующей поправки позволило с еще большей убедительностью, чем это было сделано ранее [145, 153], показать, что при помощи статистической модели теоретически обосновывается правило, согласно которому с увеличением атомного номера элемента заполнение квантовых уровней электронами в основном состоянии атомов должно происходить в последовательности, отвечающей возрастающим значениям суммы главного и орбитального квантовых чисел. Это соответствует правилу, которое было в свое время сформулировано на основе обобщения эмпирических данных об электронных конфигурациях атомов

и получило название правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12, 15].

В настоящем сообщении вопрос о нормировке на полное число электронов рассматривается в несколько более общей форме — применительно к обобщенной формуле (3).

Для того чтобы перейти от уравнения (3) к строго нормированному выражению зависимости между Z и N_l надо сначала учесть то обстоятельство, что равенство (3) может быть действительно лишь при таких сочетаниях Z , l и δ , при которых вычисленные по этому уравнению значения N_l положительны. Число электронов, заполняющих в атоме уровни с данным l , по своему физическому смыслу не может быть меньше нуля. Поэтому очевидно, что во всей той области, где вычисление N_l по уравнению (3) дает отрицательные значения, их надо отбрасывать, принимая вместо них N_l равным нулю. В соответствии с этим вместо уравнения (3) напомним

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l, \\ 2(2l + 1)(6Z)^{1/3} - 2(2l + 1)^2 - \delta, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (4)$$

где

$${}^0Z_l = \frac{1}{6} \left[2l + 1 + \frac{\delta}{2(2l + 1)} \right]^3. \quad (4a)$$

Величины N_l , отвечающие описанию (4), (4a), могут быть суммированы по всем значениям l от $l = 0$ до некоторого максимального значения $l = l_{\text{макс}}$, при котором N_l больше нуля. Приняв $l_{\text{макс}} = q - 1$, найдем в данном случае следующее общее выражение для суммы N_l :

$$\sum_{l=0}^{q-1} N_l = 2q^2 (6Z)^{1/3} - \frac{8}{3} q^3 + \left(\frac{2}{3} - \delta \right) q, \quad (5)$$

где $q = 1, 2, 3 \dots$ и т. д. при условии, что

$$2q - 1 + \frac{\delta}{2(2q - 1)} \leq (6Z)^{1/3} \leq 2q + 1 + \frac{\delta}{2(2q + 1)}. \quad (5a)$$

Вводя далее условие нормировки, заменим $(6Z)^{1/3}$ в уравнении (5), и выражении (5а) некоторой функцией $F(Z)$ и определим вид этой функции, подчинив ее равенству

$$Z = 2q^2 F(Z) - \frac{8}{3} q^3 + \left(\frac{2}{3} - \delta\right) q. \quad (6)$$

при $q = 1, 2, 3 \dots$ и при условии, что

$$2q - 1 + \frac{\delta}{2(2q-1)} \leq F(Z) \leq 2q + 1 + \frac{\delta}{2(2q+1)}, \quad (6a)$$

откуда

$$F(Z) = \frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3} q + \frac{\delta}{2q} - \frac{1}{3q}, \quad (7)$$

при $q = 1, 2, 3 \dots$ и при условии, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{6} (2q-1)^3 - \frac{1}{6} (2q-1) - \delta q \frac{q-1}{2q-1} \leq Z \leq \frac{1}{6} (2q+1)^3 - \\ - \frac{1}{6} (2q+1) - \delta q \frac{q+1}{2q+1}. \end{aligned} \quad (7a)$$

Подставив правую часть уравнения (7) вместо $(6Z)^{1/3}$ в выражение (4), получим следующее общее описание зависимости между Z и N_l , в статистической модели нейтрального атома, которое удовлетворяет требованию строгой нормировки на полное число электронов

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l, \\ (2l+1) \left(\frac{Z}{q^2} + \frac{8}{3} q + \frac{\delta}{q} - \frac{2}{3q} \right) - 2(2l+1)^2 - \delta, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (8)$$

где

$${}^0Z_l = \frac{1}{6} (2l+1)^3 - \frac{1}{6} (2l+1) - \delta l \frac{l+1}{2l+1}, \quad (8a)$$

$q = l+1, l+2, l+3 \dots$ и т. д., а взаимоотношение между q и Z подчиняется условию (7а).

В приведенном здесь описании зависимости между Z и N_l строго соблюдается отвечающее физическому смыслу модели нейтрального атома равенство Z суммарному числу электронов. Сопоставляя это нормированное на полное число

электронов выражение (8), (8а) с исходным, ненормированным (4), (4а), можно видеть, что значения N_l , вычисленные по формулам (4), (4а) при заданных Z и l и при $N_l > 0$, всегда уменьшаются с увеличением δ . В связи с этим и величина суммы N_l по уравнению (5) при данном Z уменьшается с увеличением δ . Зависимость же N_l от δ , согласно (8), такова, что сумма N_l по условию нормировки (6) при данном Z остается постоянной (равной Z), а производная от N_l по δ имеет вид

$$\frac{\partial N_l}{\partial \delta} = \begin{cases} 0, & \text{если } Z < {}^0Z_l \\ \frac{2l+1}{q} - 1, & \text{если } Z > {}^0Z_l, \end{cases} \quad (9)$$

где 0Z_l отвечает уравнению (8а), $q = l + 1, l + 2 \dots$ и т. д. и сохраняется условие (7а) для соотношения Z и q .

В соответствии с выражением (9) величины N_l , отвечающие описанию (8), (8а), возрастают с увеличением δ , если $2l + 1 > q$, уменьшаются, если $2l + 1 < q$, и не зависят от δ при $q = 2l + 1$. Последний случай имеет место, например, при $l = 0$ и $q = 1$, когда, согласно (8) и (8а), происходит заполнение только s -состояний и число s -электронов равно Z (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Значения производной $dN_l/d\delta$ в зависимости от q и l

q	Интервал значений Z по формуле (7а)	l	$\frac{dN_l}{d\delta}$ по формуле (9)
1	$0 < Z < 4 - \frac{2}{3} \delta$	0	± 0
2	$4 - \frac{2}{3} \delta < Z < 20 - \frac{6}{5} \delta$	1 0	$+0,5$ $-0,5$
3	$20 - \frac{6}{5} \delta < Z < 56 - \frac{12}{7} \delta$	2 1 0	$+0,666\dots$ ± 0 $-0,666\dots$
4	$56 - \frac{12}{7} \delta < Z < 120 - \frac{20}{9} \delta$	3 2 1 0	$+0,75$ $+0,25$ $-0,25$ $-0,75$

Так как в исходном ненормированном выражении зависимости между Z и N_l по описанию (4), (4а) производная от N_l по δ постоянна (при $N_l > 0$) и равна -1 , то из данных табл. 1 следует, что переход к нормированному выражению (8) и (8а) ослабляет влияние параметра δ на величину N_l .

При переходе от выражений (4) и (4а) к описанию (8) и (8а) происходит изменение зависимости от параметра δ граничных значений Z , которые отделяют интервал, в пределах которого предсказывается заполнение только s -состояний, или s - и p -состояний, s -, p - и d -состояний, или же s -, p -, d - и f -состояний. В табл. 2 сопоставлены соответствующие граничные значения 0Z_l по уравнениям (4а) и (8а) для каждого l с указанием зависимости этих граничных значений от параметра δ до нормировки (4а) и после нормировки на полное число электронов (8а).

Т а б л и ц а 2

Зависимость граничных значений 0Z_l от параметра δ

l	0Z_l		Разность между I и II
	I. Без нормировки по уравнению (4а)*	II. После нормировки по уравнению (8а)	
0	$\frac{1}{6} + \frac{1}{4}\delta + \frac{1}{8}\delta^2 + \frac{1}{48}\delta^3$	± 0	$\frac{1}{6} + \frac{1}{4}\delta + \frac{1}{8}\delta^2 + \frac{1}{48}\delta^3$
1	$4 + \frac{1}{2} + \frac{3}{4}\delta + \frac{1}{24}\delta^2$	$4 - \frac{2}{3}\delta$	$\frac{1}{2} + \frac{17}{12}\delta + \frac{1}{24}\delta^2$
2	$20 + \frac{5}{6} + \frac{5}{4}\delta + \frac{1}{40}\delta^2$	$20 - \frac{6}{5}\delta$	$\frac{5}{6} + \frac{49}{20}\delta + \frac{1}{40}\delta^2$
3	$56 + \frac{7}{6} + \frac{7}{4}\delta + \frac{1}{56}\delta^2$	$56 - \frac{12}{7}\delta$	$\frac{7}{6} + \frac{97}{28}\delta + \frac{1}{56}\delta^2$
4	$120 + \frac{3}{2} + \frac{9}{4}\delta + \frac{1}{72}\delta^2$	$120 - \frac{20}{9}\delta$	$\frac{3}{2} + \frac{161}{36}\delta + \frac{1}{72}\delta^2$

* Приняты во внимание члены с коэффициентом при δ^3 , большим, чем 0,01.

В табл. 3 приведены значения разности между 0Z_l по формуле (4а) и 0Z_l по формуле (8а) для нескольких целых значений δ . Общее выражение для этой разности имеет вид

$$\frac{1}{6}(2l+1) + \left(l \frac{l+1}{2l+1} + \frac{2l+1}{4} \right) \delta + \frac{\delta^2}{8(2l+1)} + \frac{\delta^3}{48(2l+1)^3}.$$

Т а б л и ц а 3

Изменение 0Z_l при переходе от ненормированного (4а) к нормированному (8а) выражению для 0Z_l в зависимости от значения δ

δ	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
-2	± 0	-2,16	-3,97	-5,69
-1	+0,02	-0,83	-1,59	-1,84
± 0	+0,17	+0,50	+0,83	+1,17
+1	+0,56	+1,96	+3,31	+4,65

Как видно из табл. 3, в области $-1 < \delta < 0$ происходит перемена знака разности между граничными значениями 0Z_l , вычисленными по формулам (4а) и (8а) для всех l , кроме $l = 0$, когда эта разность исчезает только при $\delta = -2$. Таким образом, переход от исходного ненормированного выражения (4), (4а) зависимости между Z и N_l к нормированному [(8), (8а)], в общем (при $l > 0$) наименее заметно сказывается на величинах 0Z_l , если значение параметра δ находится в интервале от минус единицы до нуля.

В ы в о д ы

1. Дано обобщенное выражение формуле Титца для чисел заполнения электронных уровней в статистической модели атома.

2. Обобщенная формула Титца для чисел заполнения электронных уровней преобразована с учетом строгой нормировки на полное число электронов в модели нейтрального атома.

3. Дана характеристика изменения некоторых величин, относящихся к распределению электронов в статистической модели атома, при переходе от обобщенной формулы Титца к выражению, строго нормированному на полное число электронов.

4. Определена область значений не зависящего от Z и l параметра обобщенной формулы Титца, при которых переход к нормированному выражению вызывает наименьшее изменение граничных значений 0Z_l , входящих в описание зависимости между Z и распределением электронов в статистической модели нейтрального атома.

ЗАПОЛНЕНИЕ l -ПОДГРУПП И ПРАВИЛО РАЗНОСТЕЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА [168]

В одной из работ автора [152] было показано, что полученные Титцем [61, 62] при помощи аппроксимации функции Томаса — Ферми [60] выражения зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели атома

$$N_k = 4(6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} k \right] \quad \text{при } k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \quad (1)$$

и

$$N_l = \frac{8}{3} [l^3 - (l+1)^3] + (48Z)^{1/3} [(l+1)^2 - l^2] \\ \text{при } l = 0, 1, 2 \dots \quad (2)$$

могут быть приведены к виду, при котором число заполненных электронами s -, p -, d - и f -подгрупп описывается как разность двух членов — одного, зависящего только от Z , и второго, зависящего только от l :

$$n_l = F(Z) - f(l), \quad (3)$$

где

$$n_l = N_l / 2(2l+1) \quad (4)$$

(или $n_l = N_k / 4k$ при $k = l + \frac{1}{2}$).

К аналогичному общему виду можно привести выражение для числа заполненных l -подгрупп, вытекающее из полученного Мозером [166] уравнения

$$N = 4(6Z)^{1/3} k \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} \sqrt{l(l+1)} \right], \quad (5)$$

представляющего собой результат модификации решения задачи о распределении электронов в статистической модели, также основанной на использовании приближения функции Томаса — Ферми по Титцу [60]:

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{(1+ax)^2} \quad \text{при } a = \left(\frac{\pi}{8} \right)^{2/3}. \quad (6)$$

Принимая $k = l + \frac{1}{2}$, несложным преобразованием уравнений (1), (2) и (5) можно получить аналитические выраже-

ния функций $F(Z)$ и $f(l)$ для каждой из модификаций, которым отвечают уравнения (1), (2) и (5). Эти выражения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Выражения для $F(Z)$ и $f(l)$ в уравнении (3), отвечающие трем модификациям решения задачи о распределении электронов в статистической модели атома

Модификация	Исходное уравнение	$F(Z)$	$f(l)$
Титца [61]	(1)	$(6Z)^{1/3}$	$2l + 1$
Титца [62]	(2)	$(6Z)^{1/3}$	$2l + 1 + \frac{1}{3(2l+1)}$
Мозера [166]	(5)	$(6Z)^{1/3}$	$2\sqrt{l(l+1)}$

Из табл. 1 видно, что функция $F(Z)$ в уравнении (3) остается одинаковой при всех трех модификациях решения задачи о распределении электронов в статистической модели, описанных в работах [61, 62, 166], и что различие между ними сводится в данном случае к виду функции $f(l)$, т. е. к тому члену, который зависит только от l и не зависит от Z .

Если учесть, что величина n_l по своему физическому смыслу (как отношение между N_l и $2(2l + 1)$) не может быть меньше нуля, то вместо уравнения (3) правильнее писать

$$n_l = \begin{cases} 0, & \text{если } F(Z) \leq f(l) \\ F(Z) - f(l), & \text{если } F(Z) \geq f(l). \end{cases} \quad (7)$$

Рассматривая это общее выражение, видим, что из него вытекает относящееся к числу заполненных l -подгрупп правило, которое можно назвать *правилом разностей* и выразить математически следующим образом:

$$n_s - n_l = f(l) - f(s), \text{ если } n_l > 0, \quad (8)$$

где n_s — число заполненных s -подгрупп и $f(s)$ — значение функции $f(l)$ при $l = 0$.

Выражение (8) означает, что разность между числом заполненных s -подгрупп и числом заполненных p -подгрупп, равно как между числом заполненных s -подгрупп и числом заполненных d -подгрупп, а также числом заполненных s -подгрупп и числом заполненных f -подгрупп, должна оста-

ваться постоянной, не зависящей от Z , если соответствующая величина n_l больше нуля. В табл. 2 указаны конкретные выражения для разностей $n_s - n_l$, вытекающие из уравнений (1), (2) и (5), и приведенных в табл. 1 выражений функции $f(l)$ для трех рассматриваемых модификаций.

Т а б л и ц а 2

Выражения для разности $n_s - n_l$, отвечающие уравнениям (1), (2), (5) и (7)

Модификация	Исходное уравнение	$n_s - n_l$
Титца [61]	(1)	$n_s - n_l = 2l$, если $n_l > 0$
Титца [62]	(2)	$n_s - n_l = 2l \left[1 - \frac{1}{3(2l+1)} \right]$, если $n_l > 0$
Мозера [166] . . .	(5)	$n_s - n_l = 2 \sqrt{l(l+1)}$, если $n_l > 0$

Все сказанное выше относится к следствиям, вытекающим из полученных Титцем и Мозером уравнений (1), (2) и (5), которые, как было показано в работах [147, 155, 163, 165], не вполне удовлетворяют требованиям строгой нормировки на полное число электронов в модели нейтрального атома. В связи с этим автором настоящего сообщения был предложен способ нормировки, который приводит к новой форме выражения зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели [147, 155]; в общем виде эта зависимость описывается уравнениями типа

$$N_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l \\ \alpha Z - \beta, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l, \end{cases} \quad (9)$$

где 0Z_l — граничные значения Z ; α и β — коэффициенты, зависящие от l и остающиеся постоянными в тех промежутках значений Z , которые располагаются между двумя ближайшими друг к другу величинами 0Z_l , отвечающими значениям $l = 0, 1, 2 \dots$ и т. д.

В табл. 3 приведены соответствующие трем рассматриваемым модификациям выражения для граничных значений

0Z_l и коэффициентов α и β , фигурирующих в описании (9)*. В выражения для этих коэффициентов входят в качестве переменных квантовое число l и некоторый параметр q , принимающий значения $q = l + 1, l + 2, l + 3 \dots$ и т. д., причем соотношение между q и Z ограничено условием

$${}^0Z_l \text{ (при } l = q - 1) \leq Z \leq {}^0Z_l \text{ (при } l = q). \quad (10)$$

Т а б л и ц а 3

Выражения для граничных значений 0Z_l и коэффициентов α и β в формуле (9), отвечающие трем модификациям решения задачи о распределении электронов в статистической модели нейтрального атома после нормировки на полное число электронов

Исходное уравнение	0Z_l	α	β
(1)	$\frac{1}{6}(2l+1)^3 - \frac{1}{6}(2l+1)$	$\frac{2l+1}{q^2}$	$2(2l+1)\left(2l+1 - \frac{4}{3}q + \frac{1}{3q}\right)$
(2)	$\frac{1}{6}(2l+1)^3 - \frac{1}{6}(2l+1) - \frac{2l(l+1)}{3(2l+1)}$	$\frac{2l+1}{q^2}$	$2(2l+1)\left(2l+1 - \frac{4}{3}q\right)$
(5)	$\frac{4(l+1)^2\sqrt{l^2+l} - \frac{8}{3}(l+1)^3 + \frac{5}{3}(l+1)+1}{1}$	$\frac{2l+1}{q^2}$	$2(2l+1)\left(2\sqrt{l^2+l} - \frac{4}{3}q + \frac{5}{6q} + \frac{1}{2q^2}\right)$

От нормированного на полное число электронов выражения (9) для N_l нетрудно перейти к аналогичным рассмотренным выше, но также нормированным выражениям для числа заполненных s -, p -, d - и f -подгрупп; а именно, принимая во внимание (4) и (9), можно написать

$$n_l = \begin{cases} 0, & \text{если } Z \leq {}^0Z_l \\ \frac{\alpha}{2(2l+1)}Z - \frac{\beta}{2(2l+1)}, & \text{если } Z \geq {}^0Z_l. \end{cases} \quad (11)$$

* При выводе выражений для 0Z_l и β , приведенных в последней строке табл. 3, использовано приближение

$$\sum_{l=0}^{q-1} (2l+1)\sqrt{l(l+1)} = \frac{2}{3}q^3 - \frac{5}{12}q - \frac{1}{4}.$$

Пользуясь далее выражениями для коэффициентов α и β , приведенными в табл. 3, уравнение (11), описывающее зависимость между Z и n_l после нормировки на полное число электронов, можно опять-таки привести к виду, при котором один из членов будет функцией Z и второй — функцией l , т. е. к виду, отвечающему общему уравнению (7). Однако конкретные выражения функции $F(Z)$ в результате нормировки подвергаются изменениям и притом различным для каждой из трех рассматриваемых модификаций. Эти выражения приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Выражения для функций $F(Z)$ и $f(l)$ в уравнении (7), отвечающие нормированному на полное число электронов описанию зависимости между Z и числом заполненных l -подгрупп в статистической модели нейтрального атома

Исходное уравнение	$F(Z)$	$f(l)$
(1)	$\frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3}q - \frac{1}{3q}$	$2l + 1$
(2)	$\frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3}q$	$2l + 1 + \frac{1}{3(2l+1)}$
(5)	$\frac{Z}{2q^2} + \frac{4}{3}q - \frac{5}{6q} - \frac{1}{2q^2}$	$2\sqrt{l(l+1)}$

Здесь, как и в табл. 3, параметр q принимает значения $q = l + 1, l + 2, l + 3$ и т. д. при сохранении условия (10) для соотношения между q и Z .

Так как выражения функции $f(l)$ в результате нормировки на полное число электронов не изменяются, то, следовательно, и после такой нормировки * для каждой из трех модификаций должна сохраняться справедливость не только правила разностей в его общей форме (8), но и отвечающих этому правилу уравнений, приведенных в табл. 2.

В связи со сказанным представляет интерес сопоставление значений разности $n_s - n_l$, соответствующих каждой модификации решения задачи о распределении электронов в статистической модели, с теми пределами изменения значений этой разности в групповой модели, распределение

* Имеется в виду способ нормировки, описанной в работах [147, 155, 163, 165].

электронов в которой подчиняется правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп [12—15]. В работе [152] уже указывалось, что, согласно этому правилу, разность между числом заполненных s -подгрупп и числом заполненных l -подгрупп изменяется в пределах

$$2l - 1 \leq n_s - n_l \leq 2l, \text{ если } n_l > 0. \quad (12)$$

В табл. 5 соответствующие условию (12) пределы изменения величин $n_s - n_l$ в групповой модели сопоставлены со значениями разности $n_s - n_l$, вычисленными по выражениям, приведенным в табл. 2 для статистической модели. Из этого сопоставления видно, что наибольшие расхождения между величинами разностей $n_s - n_l$, предсказываемыми групповой и статистической моделями, наблюдаются в случае модификации Мозера. Вычисленные согласно данной модификации величины $n_s - n_l$ далеко выходят за верхний предел этой разности, предсказываемый правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которому с довольно большой строгостью подчиняется фактическое распределение электронов в нейтральных невозбужденных атомах на всем протяжении периодической системы Д. И. Менделеева.

Т а б л и ц а 5

Значения разности $n_s - n_l$, вычисленные в соответствии с выражением (8) для статистической модели и пределы изменения значений той же разности в групповой модели нейтрального атома

Модель, модификация	Уравнение	$l=1$	$l=2$	$l=3$
Статистическая, Титца . .	(1)	2,0	4,0	6,0
Статистическая, Титца . .	(2)	1,77	3,73	5,71
Статистическая, Мозера . .	(5)	2,83	4,90	6,93
Групповая [отвечающая правилу последовательного заполнения $(n+l)$ -групп]	(12)	от 1 до 2	от 3 до 4	от 5 до 6

К этому надо добавить, что хотя при переходе от исходного (ненормированного) выражения зависимости между Z и распределением электронов в статистической модели по формулам (1), (2), (5) к описанию, нормированному на полное число электронов, величина разности $n_s - n_l$ остается

при каждой из трех модификаций неизменной, именно в случае модификации Мозера наблюдается наиболее сильное расхождение между ненормированным и нормированным выражениями функции распределения. Все это говорит о том, что из трех рассмотренных здесь модификаций решения задачи о распределении электронов в статистической модели, полученных при помощи приближения функции Томаса — Ферми по Титцу [60], модификация, описанная в работе [166], наименее удовлетворительна.

Выводы

1. Показано, что для трех описанных Титцем и Мозером модификаций решения задачи о распределении электронов в статистической модели атома одинаково справедливо правило, согласно которому разность $n_s - n_l$ между числом заполненных s -подгрупп и числом заполненных l -подгрупп (со значением $l > 0$) сохраняет при данном l постоянную величину, если $n_l > 0$.

2. Получены аналитические выражения разности $n_s - n_l$ для трех названных выше модификаций решения задачи о распределении электронов в статистической модели. Показано, что эти выражения инвариантны к преобразованию функции распределения с нормировкой на полное число электронов в нейтральном атоме.

3. Сопоставлены численные значения разности $n_s - n_l$, отвечающие трем модификациям решения задачи о распределении электронов в статистической модели, с границами изменения значений той же разности в групповой модели атома.

ПРИМЕЧАНИЯ И ДОПОЛНЕНИЯ

Примечания. 1. К табл. 2 (стр. 15). Указанные в этой таблице звездочками (* и **) небольшие, на один или два электрона, отклонения от распределения электронов в групповой модели [мы называем так полуэмпирическую модель атома, распределение электронов в которой полностью совпадает с распределением, предсказываемым правилом последовательного заполнения $(n + l)$ -групп] приведены по данным на 1951 г. Полученные позднее спектроскопические данные внесли лишь небольшие изменения в сведения о таких отклонениях, например, у иридия и тербия (см. табл. 1 на стр. 242, а также работы [149, 150]).

2. В формулах (6) и (7) на стр. 93 и (10), (11) на стр. 105—106 емкость $(n + l)$ -группы обозначена символом N_{n+l} , емкость n , l -подгруппы в формуле (7) на стр. 104 как $N_{n,l}$ и символом N_n в формуле (3) на стр. 92 обозначена емкость n -группы. Эти обозначения были использованы также в других ранних работах автора [см. формулы на стр. 137, 138]. В последующих работах эта символика была заменена другой, описание которой дано в работе [109] (см. стр. 187, 188). Термин «емкость» по отношению к той или другой совокупности уровней применяется нами вместо «число неотжествленных квантовых состояний» или «максимальное число электронов, способных без нарушения запрета Паули заполнить в атоме уровни» данной группы или подгруппы.

3. К стр. 342—350. Вывод нормированного выражения для числа s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели нейтрального атома можно упростить. Если уравнение $N_l = f(l, Z)$, где N_l — число s -, p -, d - или f -электронов, не нормировано строго на полное число электронов, то, получив из этого уравнения выражение для ΣN_l , можно перейти к функции распределения, аргументом в которой будет ΣN_l , т. е. $N_l = f_1(l, \Sigma N_l)$. Подставив затем Z вместо ΣN_l в $f_1(l, \Sigma N_l)$, получим нормированное выражение зависимости N_l от l и Z . Естественно, что такой способ нормировки оправдан, если расхождения между Z и ΣN_l в исходном, ненормированном выражении $N_l = f(l, Z)$ невелики; именно таким является исходное уравнение Титца [61].

Дополнения. 1. Как было отмечено в предисловии, в последнее время правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп получает все большее признание и приводится иногда в учебниках по химии и физике. Однако не всегда ему дается правильное обоснование. Например, в книге [43] говорится, что «так как уровень энергии электрона определяется главным и орбитальным квантовыми

числами, то при увеличении заряда ядра заполнение электронных уровней и подуровней происходит в порядке возрастания сумм главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$). Если для двух подуровней суммы ($n + l$) равны, то сначала идет заполнение подуровней с меньшим n и большим l , а затем подуровней с большим n и меньшим l .

В этом описании все верно, за исключением первых слов: «так как уровень энергии электрона определяется главным и орбитальным квантовыми числами, то ...» и т. д. На самом деле из этого утверждения вовсе еще не вытекает, что заполнение должно происходить именно в порядке возрастающих значений суммы $n + l$. Сказанное можно иллюстрировать хотя бы на примере сопоставления последовательности уровней энергии в оптических спектрах нейтральных атомов лития и натрия.

Как в спектре LiI, так и в спектре NaI уровни энергии зависят от квантовых чисел n и l . Но в спектре NaI близкие к основному термы располагаются в порядке возрастающих значений суммы $n + l$ ($3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$), а в спектре лития в другом порядке ($2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 3d \rightarrow 4s$). Тем более из того, что уровень энергии зависит от n и от l , вовсе не вытекает, что в пределах ($n + l$)-группы сначала должны заполняться подгруппы с большим, а затем с меньшим l . Другими словами, зависимость уровней энергии от n и l — это необходимое, но еще недостаточное условие для существования ($n + l$)-правил.

Мы говорим об ($n + l$)-правилах во множественном числе, имея в виду, что кроме правила последовательного заполнения ($n + l$)-групп, которому принадлежит особенно большая роль в теории периодической системы Д. И. Менделеева, применение группировки квантовых состояний по сумме $n + l$ позволило сформулировать и другие правила, относящиеся к распределению электронов и к спектрам атомов.

2. При объяснении последовательности заполнения электронных групп и подгрупп иногда преувеличивается роль тех отклонений от распределения электронов в групповой модели, о которых сказано в примечании 1. Так, например, в книге [169] после почти дословно совпадающего с цитированными выше [43] описанием правила последовательного заполнения ($n + l$)-групп порядок заполнения подгрупп иллюстрируется такой схемой:

$$\begin{aligned} 1s^2 &\rightarrow 2s^2 \rightarrow 2p^6 \rightarrow 3s^2 \rightarrow 3p^6 \rightarrow \\ &\rightarrow 4s^2 \rightarrow 3d^{10} \rightarrow 4p^6 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow \\ &\rightarrow 5p^6 \rightarrow 6s^2 \rightarrow 5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10} \rightarrow \\ &\rightarrow 6p^6 \rightarrow 7s^2 \rightarrow 6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10} \rightarrow 7p^6 \dots \end{aligned}$$

В этом ряду есть два случая, когда строгая последовательность подгрупп несколько нарушается преждевременным появлением $5d$ - и $6d$ -электронов ($5d^1 \rightarrow 4f^{14} \rightarrow 5d^{2-10}$ и $6d^1 \rightarrow 5f^{14} \rightarrow 6d^{2-10}$). Такой способ описания заполнения подгрупп $5d$ и $6d$ был бы, очевидно, оправдан лишь в том случае, если бы, как думали раньше, в атомах всех редкоземельных элементов от лантана до лютеция присутствовал один $5d$ -электрон (а у всех актинидов — один $6d$ -электрон). На самом деле этого нет, ибо после появления одного $5d$ -электрона у лантана в электронной оболочке атомов следующих за лантаном шести редкоземельных элементов $5d$ -электроны

отсутствуют. Они появляются снова у гадолиния и тербия, но *систематическое* заполнение $5d$ -подгруппы начинается лишь с лютетия. Нечто аналогичное имеет место и в ряду актинидов при заполнении подгруппы $6d$.

Поэтому с таким способом иллюстрации отклонений от общей закономерности последовательного заполнения электронных подгрупп с увеличением атомного номера элемента, как это сделано в работе [169], согласиться нельзя. Чтобы отразить групповой характер общей последовательности заполнения подгрупп и ее связь с границами периодов системы Д. И. Менделеева, удобно пользоваться схемой, приведенной на стр. 91 данной книги.

3. В работах [17—19, 82] (см. стр. 42—73) было показано, что последовательность $(n + l)$ -групп обнаруживается не только при переходе от элемента к элементу в периодической системе, но и в спектрах нейтральных многоэлектронных атомов с одним излучающим электроном. В то же время в спектре атомов водорода и в спектрах некоторых других легких элементов, а также в рентгеновских спектрах многоэлектронных атомов последовательность уровней энергии преимущественно определяется главным квантовым числом. Поэтому при объяснении энергетической последовательности электронных уровней надо принимать во внимание, что у многоэлектронных атомов она неодинакова в периферической части электронной оболочки и в более глубоких ее слоях. По мере того как с увеличением атомного номера заполняется все большее число подгрупп и заполняющие эти подгруппы электроны переходят из внешнего положения во внутреннее, энергетические соотношения между подгруппами подвергаются изменению. Так, хорошо известно, что в начале заполнения $4s$ -подгруппы у калия терм $3d$ выше терма $4s$, но с заполнением подгруппы $3d$ у следующих за кальцием элементов уровень $3d$ переходит в более глубокое положение по отношению к $4s$. То же самое происходит при заполнении подгрупп $5s$ и $4d$ у элементов пятого периода. Особенно же резко изменяется энергетическая последовательность уровней $4f$, $5s$, $5p$, $5d$ и $6s$ после заполнения $6s$ -подгруппы у цезия и бария, в спектре которых уровни $4f$ и $5d$ выше $6s$, а по мере заполнения подгрупп $4f$ и $5d$ в ряду редкоземельных и следующих за ними элементов происходит постепенное перемещение $4f$ -электронов в более глубокое положение сначала по отношению к электронам $6s$ и $5d$, а затем и по отношению к $5p$ - и $5s$ -электронам. Общее представление об изменении энергетической последовательности электронных уровней у многоэлектронных атомов и одновременном существовании n -области (которой отвечает последовательность уровней энергии по возрастающим значениям n) в глубине электронной оболочки и $(n + 1)$ -области (с последовательностью уровней энергии по возрастающим значениям $n + 1$) в периферической ее части, обуславливающей последовательность заполнения $(n + l)$ -групп, иллюстрируют рис. 1, стр. 57, рис. 1, стр. 129, рис. 2 на стр. 130, а также схема на стр. 131.

Введение понятия об $(n + l)$ -области как о такой области атомных состояний, в пределах которой наблюдается преимущественная зависимость последовательного расположения уровней энергии от значения суммы главного и орбитального квантовых чисел (и, соответственно, понятия об n -области, где сохраняется классическая преимущественная зависимость уровней энергии от главного

420

квантового числа), позволяет составить отчетливое представление о характере тех общих закономерностей, которые лежат в основе структуры электронной оболочки атомов, и о их связи со строением периодической системы Д. И. Менделеева.

4. Раньше, при изложении теории периодической системы элементов исходили из представления, что образцом правильной, нормальной последовательности электронных уровней служит последовательность водородных термов — по возрастающим значениям главного квантового числа. Это представление подкреплялось тем, что в начале периодической системы заполнение электронных уровней в основном состоянии атомов происходит в строгом соответствии с такой последовательностью. Исторически сложилось так, что отклонения от нее привыкли трактовать как нарушения правильного или «идеального» порядка заполнения.

Введение понятия об $(n + l)$ -области, теоретическое обоснование правила о последовательном заполнении $(n + l)$ -групп и вывод ряда вытекающих из этого правила и общих положений квантовой механики следствий, хорошо согласующихся с эмпирическими данными атомной спектроскопии, — все это вступает в противоречие с традиционным представлением о том, что реальное строение периодической системы Д. И. Менделеева и лежащая в ее основе реальная последовательность заполнения электронных групп и подгрупп будто бы неправильны, аномальны. Чтобы убедиться в существовании подобных представлений еще и теперь, на пороге столетнего юбилея периодического закона и периодической системы Д. И. Менделеева, можно сослаться на следующие примеры.

В курсе общей химии Д. Н. Шойхета, изданном в 1964 г. [170], при описании очередности заполнения $4s$, и $3d$ -подгрупп говорится вообще о «*непоследовательности*» заполнения электронных уровней в периодической системе, а в книге Аткинса «Физика», вышедшей в 1965 г. [171], по тому же поводу говорится, что «после того как 8 электронов заполняют места в M -оболочке, *правильная последовательность* событий нарушается».

Наконец, в «Избранных главах теоретической физики» В. К. Семенченко [172] говорится, что в случае постепенного заполнения система элементов должна бы иметь периоды из 2, 8, 18, 32, 50 элементов, а не 2, 8, 8, 18, 18, 32, как это имеет место в действительности, откуда делается заключение, что «для построения системы недостаточно принципа Паули, дополненного правилом постепенного заполнения», что «правило постепенного заполнения является просто неверным» и что «проблема теоретического обоснования периодической системы элементов до сих пор еще не может считаться решенной».

Здесь под *постепенным заполнением*, очевидно, имеется в виду заполнение, которое отвечало бы возрастающим значениям главного квантового числа. Я думаю, что содержание собранных в настоящей книге работ позволяет сказать теперь иначе, чем в книге [172], а именно, что распределение электронов в основном состоянии атомов с увеличением атомного номера элемента подчиняется принципу Паули и правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которое обосновывается теоретически при помощи статистической модели, и что в данном отношении проблема теоретического обоснования строения реальной периодической системы Д. И. Менделеева может считаться решенной.

5. Представление о том, что только последовательность электронных уровней по значениям главного квантового числа правильна, нормальна или «идеальна», по-видимому, было одним из поводов к возникновению концепции о некоей воображаемой так называемой «идеальной системе элементов», отвечающей такому нормальному порядку заполнения. Противопоставление этой фиктивной идеальной системы реальной периодической системе Д. И. Менделеева создавало серьезные затруднения в теории периодической системы.

Своеобразной попыткой выхода из этих затруднений и создавших ся в связи с ними противоречий в теории периодической системы была, как мне кажется, гипотеза А. Ф. Капустинского [173, 174] о так называемой вырожденной периодической системе элементов в условиях высокого давления. Согласно этой гипотезе, под действием высокого давления внешние электроны многоэлектронного атома вдавливаются во внутренние, недозаполненные слои электронной оболочки, и это приводит к устранению нарушения нормальной, или «идеальной», последовательности заполнения электронных уровней по возрастающим значениям главного квантового числа.

Эта гипотеза позволяла, таким образом, развивать представление о существовании разных периодических систем в зависимости, например, от таких условий, как отсутствие или наличие высокого давления. Причем, одна из таких систем, а именно «вырожденная» в условиях высокого давления периодическая система с «неменделеевской» периодичностью, оказывается будто бы правильной, «идеальной», более закономерной, чем периодическая система Д. И. Менделеева.

Мысль об осуществлении в некоторых особых условиях более правильной, чем в системе Д. И. Менделеева, последовательности заполнения электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента, сквозит и в работе Гоудсмита и Ричардса [8], в которой рассмотрены закономерности распределения электронов в статистической модели высокоионизированных положительно заряженных атомных ионов. И здесь получается (хотя об этом и не говорится прямо), что у таких ионов реализуется правильная, или «идеальная», последовательность заполнения, а лежащий в основе периодической системы Д. И. Менделеева и подчиняющийся правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп порядок заполнения представляет собой частный случай отклонения от этой более правильной «идеальной» последовательности.

Мы встречаемся, таким образом, в обоих этих случаях с более или менее явно выраженной мыслью о том, что наряду с менделеевской периодичностью в системе элементов, обусловленной якобы аномальной очередностью заполнения электронных уровней, существует не только воображаемая «идеальная система элементов» с правильным порядком заполнения, но что такая система с «неменделеевской» периодичностью осуществляется у сильно сжатых атомов и у высокоионизированных атомных ионов. С этой позиции периодическая система Д. И. Менделеева с присущей ей периодичностью элементов и обуславливающей эту периодичность последовательностью заполнения электронных уровней оказывается лишь частным и к тому же далеко не самым закономерным случаем более общего проявления периодичности.

Такую концепцию нельзя признать удовлетворительной. Как показывает содержание данной книги, реальная последовательность заполнения электронных уровней у нейтральных невозбужденных атомов с увеличением атомного номера элемента вовсе не является аномальной, а подчиняется вполне определенной закономерности, вскрывающейся при помощи $(n + l)$ -группировки, а сама эта группировка теоретически обосновывается при помощи статистической модели атома. Именно эта закономерность и определяет строение реальной периодической системы Д. И. Менделеева.

Места элементов в этой системе отражают не только периодичность собственно распределения электронов у свободных нейтральных невозбужденных атомов, но и периодичность всего того разнообразия химических и физических свойств элементов, которое связано с возбужденными состояниями атомов и прежде всего с той совокупностью возбужденных состояний, которая включает состояния, близкие по уровню энергии к основному.

В процессах химического взаимодействия атомов участвуют валентное возбуждение, присоединение или потеря электронов в процессах ионизации и образования электровалентных связей, спаривание электронов при образовании ковалентных связей и т. д. и положение элементов в системе Д. И. Менделеева отражает в какой-то степени все это многообразие свойств, присущих отдельным элементам и группам их аналогов, значительно шире, чем это может быть отнесено только к основному состоянию свободных атомов.

Поэтому вряд ли следует удивляться тому, что для нахождения величины, которая могла бы служить индексом для каждой группы элементов аналогов, оказалось необходимым обратиться к рассмотрению закономерностей, относящихся к совокупности пустых, не заполненных в основном состоянии атомов электронных уровней, но которые могут быть заполнены при переходе в близкие по уровню энергии к основному, возбужденные состояния, участвующие в процессах химического взаимодействия атомов.

С этой точки зрения, по-видимому, следует подходить и к оценке значения таких изменений в распределении атомных электронов, которые происходят в особых условиях, сильно отличающихся от обычно рассматриваемых в химии, как, например, при очень высокой ионизации атомов или же при очень сильной деформации электронной оболочки сжатых атомов под действием высокого давления. Если при этом и происходят специфические эффекты перераспределения электронов, способные в таких особых условиях как-то отразиться на периодичности свойств элементов (например, на повышении реактивной способности элементов нулевой группы), то такое изменение еще не может служить доказательством существования в этих особых условиях какой-то другой «менделеевской» периодической системы. Каждое место в системе Д. И. Менделеева, таким образом, как бы символизирует все то многообразие свойств элемента, которое в рамках общей закономерности может проявляться по-разному в отношении тех или других его свойств, в различных состояниях атомов и в зависимости от конкретных условий, в которых эти состояния реализуются. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работе [175], которая не вошла в настоящее издание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Madelung E. Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Berlin, Springer, 1936.
2. Wiswesser W. J. J. Chem. Educ., **22**, 314 (1945).
3. Yeou Ta. Ann. phys., **1**, 88 (1946).
4. Simmons L. J. Chem. Educ., **24**, 588 (1947).
5. Hakala R. J. Chem. Educ., **25**, 229 (1948).
6. Simmons L. J. Chem. Educ., **25**, 658 (1948).
7. Carroll B., Lehrman A. J. Chem. Educ., **25**, 662 (1948).
8. Goudsmit S. A., Richards P. J. Proceed. Nat. Acad. Sci. USA, **51**, 664 (1964).
9. Bacher R. F., Goudsmit S. A. Atomic Energy States as derived from the analysis of optical spectra. N. Y. McGraw-Hill, 1932.
10. Moore Ch. E. Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand. Circ. № 467, Washington, 1949.
11. Richards P. J. Manual of Mathematical Physics. Lond., Pergamon Press, 1959.
12. Клечковский В. М. «Докл. АН СССР», **80**, 603 (1951).
13. Клечковский В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 13, 127 (1951).
14. Клечковский В. М. «Докл. АН СССР», **83**, 411 (1952).
15. Клечковский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», **23**, 115 (1952).
16. Клечковский В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 16, 320 (1952).
17. Клечковский В. М. «Докл. АН СССР», **86**, 691 (1952).
18. Клечковский В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 17, 130 (1953).
19. Клечковский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», **25**, 179 (1953).
20. Клечковский В. М. «Ж. физ. химии», **27**, 1251 (1953).
21. Клечковский В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 1, 159 (1953).
22. Клечковский В. М. «Докл. АН СССР», **92**, 923 (1953).
23. Klechkovsky V. M. On the formulation of rules for the filling of electron levels. NSF-tr-220 (1954).
24. Клечковский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», **26**, 760 (1954).
25. Клечковский В. М. «Докл. АН СССР», **95**, 1173 (1954).

26. V a n N a m e F. W. Modern Physics. N. Y., Prentice Hall, 1952.
27. V a n N a m e F. W. Modern Physics. N. Y., Prentice Hall, 1962.
28. P a n n e t i r G. Chimie generale Atomistique et liason chimique. Paris, Masson, 1962.
29. S i m o n J., G e r m a i n J. E. Cours de chimie, I. Chimie generale. Paris, Ed. Baillere et fils, 1958.
30. R i t z J. Bull. de l'Union des physiciens, № 450, 321 (1960).
31. M o e l l e r T. Inorganic Chemistry, N. Y. Wiley, 1952.
32. Г о л ь д а н с к и й В. И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. М., Изд-во АН СССР, 1953.
33. R u b i n o w i c z W. Kwantowa teoria atomu. Warszawa, Panstw. wyd. naukowe, 1954.
34. К о м п а н е е ц А. С. Теоретическая физика. Изд. 2. М., Гостехиздат, 1957.
35. C o o k C. S. Modern atomic and nuclear physics, N. Y. Van Norstr., 1961.
36. С о к о л о в А. А. и др. Квантовая механика. М., Учпедгиз, 1962.
37. Ф р и ш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., Физматгиз, 1963.
38. С о б е л ь м а н И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
39. Т р и ф о н о в Д. Н. Границы и эволюция периодической системы. М., Госатомиздат, 1963.
40. M a d r a s S. et al. Basic Modern Chemistry. N. Y., McGraw-Hill, 1963.
41. W h i t e H. E. Introduction to atomic and nuclear Physics. N. Y., Van Norstr., 1964.
42. C o m p a n i o n A. L. Chemical Bonding. N. Y. McGraw-Hill, 1964.
43. П у т и л о в а И. Н. и др. Курс общей химии. М., «Высшая школа», 1964.
44. S m i t h C. M. H. A textbook of nuclear physics. Oxford, Pergamon Press, 1965.
45. Т р и ф о н о в Д. Н. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. М., «Наука», 1966.
46. W h i t e H. E. Modern College Physics. Princeton, van Norstr., 1966.
47. N a k a l a R. J. Phys. Chem., **56**, 178 (1952).
48. С е м и ш и н В. И. «Ж. общ. химии», **25**, 2375 (1955).
49. А л е ш и н С. Н. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 23, 258 (1956).
50. И в а н е н к о Д. Д. В кн. «Дмитрий Иванович Менделеев. Жизнь и труды». М., Изд-во АН СССР, 1957.
51. С п и ц ы н В. И. В кн. «Дмитрий Иванович Менделеев. Жизнь и труды». М., Изд-во АН СССР, 1957.
52. С п и ц ы н В. И. Современное развитие периодического закона Д. И. Менделеева. Доклад на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
53. П л а т о н о в Ф. П. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 64, 169 (1961).

54. Suppl. to Mellors Inorganic and Theoretical Chemistry. V. 5, Suppl. 2. Lond., Longmans, Green and Co., 1963.
55. Krauledat W. G. Anais da Academia Brasileira de Siencias, **35**, 521 (1963).
56. Eden B. Atomic Spectra. Handbuch der Physik, Her. von S. Flügge, Bd. 27. Berlin, Springer, 1964.
57. Рачинский В. В. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 2, 152 (1966).
58. Зоммерфельд А. Волновая механика. Т. 2. Л.—М., Гостехиздат, 1933.
59. Иваненко Д., Ларин С. «Докл. АН СССР», **88**, 45 (1953).
60. Tietz T. Ann. Physik, **15**, 186 (1955).
61. Tietz T. Acta Phys. Acad. Scient. Hung, **9**, 73 (1958).
62. Tietz T. Ann. Physik., **5**, 237 (1960).
63. Шпольский Э. В. Атомная физика. Т. 2. М.—Л., Гостехиздат, 1951.
64. Паулинг Л. Природа химической связи. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
65. «Химия изотопов». Сб. статей. Вып. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
66. Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
67. Meggers W. Science, **105**, 514 (1947).
68. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
69. Энгельс Ф. Диалектика природы. Л., Госполитиздат, 1950, стр. 26.
70. Ключковский В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 18, 297 (1954).
71. Kirschstein. Chem. Zbl., **123**, 2089 (1952).
72. Fermi E. Leipzig. Fortr. (Quanten Theorie und Chemie), 1928, S. 95.
73. Goerpert-Mayer M. Phys. Rev., **60**, 184 (1941).
74. Slater J. Phys. Rev., **36**, 57 (1930).
75. Gombas P., Gaspar R. Acta Phys. Acad. Stient. Hung., **1**, 317 (1952).
76. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
77. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
78. Sommerfeld A. Atombau und Spektrallinien, Braunsch., Vieweg, I, 1931.
79. Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. М., Изд-во иностр. лит., 1951.
80. Taju-Wu. Phys. Rev., **44**, 727 (1933).
81. Platt J., Sawier R. Phys. Rev., **60**, 866 (1941).
82. Ключковский В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 21, 149 (1955).
83. Ключковский В. М. Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., № 2, 205 (1954).
84. Ключковский В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 20, 317 (1954).
85. Fermi E. Rend. Lincei, **7**, 726 (1928).

86. Fermi E. Z. Phys., **49**, 550 (1928).
87. Sommerfeld A. Atombau und Spektrallinien. Braunschw., Vieweg, I, 1951.
88. Hellmig F. Z. Phys., **94**, 361 (1935).
89. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 22, 363 (1956).
90. Fermi E. Rend Lincei, **7**, 342 (1928).
91. А х у м о в В. И. «Ж. общ. химии», **17**, 1241 (1947).
92. Капустинский А. Ф. «Докл. АН СССР», **80**, 365 (1951).
93. Tomkeieff M. V. Nature, **167**, 954 (1951).
94. Бочвар Д. А. «Ж. физ. химии», **26**, 1059 (1951).
95. Капустинский А. Ф. В кн. «Д. И. Менделеев — великий русский химик». М., «Советская наука», 1949, стр. 5, 96.
96. К л е ч к о в с к и й В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 19, 171 (1954).
97. Scott J. Chem. Abstr., **42**, 2147 (1948).
98. Dawson J. Nucleonics, **10**, 39 (1952).
99. Naissinsky M. Experientia, **9**, 117 (1953).
100. К л е ч к о в с к и й В. М. Рефераты докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева. Вып. 20, 309 (1954).
101. Fermi E. Z. Phys., **48**, 73 (1928).
102. К л е ч к о в с к и й В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», **30**, 199 (1956).
103. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 23, 200 (1956).
104. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 29, 5 (1957).
105. Klechkovsky V. Soviet Physics JETP, **3**, 125 (1956).
106. Klechkovsky V. Proc. Intern. Confer. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, N. Y. UN, v. 7, 1956, p. 277.
107. К л е ч к о в с к и й В. М. «Оптика и спектроскопия», **2**, 3 (1957).
108. С и б о р г Г., К а ц Дж. Актиниды. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
109. К л е ч к о в с к и й В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад. № 1, 200 (1957).
110. Бор Н. Три статьи о спектрах и строении атомов. М.—Л., Госиздат, 1923.
111. Lepsius R., Asunta S. K. Naturwissenschaften, **39**, 477 (1952).
112. Lepsius R., Asunta S. K. Naturwissenschaften, **41**, 221 (1954).
113. Pao Fang Yi. J. Chem. Educ., **24**, 567 (1947).
114. Ganesan A. S. Current Sci., № 1, 10 (1955).
115. Dawson J., Hall G. Proc. Intern. Confer. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, N.Y. UN, v. 7, 1956, p. 231.
116. Tomkeieff S. J. A New Periodic Table of the Elements based on the Structure of the Atom. Lond., Chapman. Hall, Ltd (1954).
117. Tüdos F. Naturwissenschaften, **41**, 138 (1954).
118. Р о г и н с к и й С. З. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева в свете последних исследований. М., «Знание», 1952.

119. Mendoza O. B. *Leyes geneticas de los elementos quimicos. Nuevo Sistema Periodica. Univers. Nac. del Cusco. Cusco-Peru*, 1953.
120. Клечковский В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 6, 185 (1959).
121. Werner F. G., Wheeler J. A. *Phys. Rev.*, **109**, 126 (1958).
122. Уилер Дж. В кн.: «Нильс Бор и развитие физики». Под ред. В. Паули. М., Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 214.
123. Уилер Дж. В кн.: «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955.» Т. 2. М., Машгиз, 1958, стр. 288.
124. Villar G. E. *Biol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo*. V. 6, № 5 (1957).
125. Seaborg G. T. *Nucleonics*, **5**, 16 (1949).
126. Селинов И. П. Атомные ядра и ядерные превращения. Т. I. М., Гостехиздат, 1951.
127. Селинов И. П. «Успехи физ. наук», **14**, № 4 (1951).
128. Сиборг Г. Т. «Атомная энергия», **6**, № 1 (1959).
129. Перлмен А., Сиборг Г. Т. В кн.: «Новая химия». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 107.
130. Гьорсо А., Сиборг Г. Т. В кн.: «Новая химия». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 132.
131. Клечковский В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 47, 147 (1959).
132. Досон Дж., Холл Г. В кн.: «Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955.» Т. 7. М., Госхимиздат, 1958, стр. 288.
133. Клечковский В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 5, 223 (1958).
134. Клечковский В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 39, 258 (1958).
135. Клечковский В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 52, 427 (1960).
136. Клечковский В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 57, 145 (1960).
137. Jensen J. H. D., Luttinger J. M. *Phys. Rev.*, **86**, 907 (1952).
138. Ларин С. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», **28**, 498 (1955).
139. Margson L. *Nature*, **177**, 1179 (1956).
140. Клечковский В. М. «Докл. АН СССР», **135**, 655 (1960).
141. Клечковский В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 3, 161 (1961).
142. Мак-Глини С. П. «Успехи химии», **29**, 1149 (1960).
143. Сыркин Я. К. «Успехи химии», **28**, 903 (1959).
144. Клечковский В. М. «Оптика и спектроскопия», **19**, 441 (1965).
145. Клечковский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физики», **41**, 465 (1961).
146. Klechkovskiy V. M. *Soviet Physics JETP*, **14**, 334 (1962).
147. Клечковский В. М. «Оптика и спектроскопия», **12**, 434 (1962).

148. Klechkovsky V. M. Optics and Spectroscopy, **12**, 238 (1962).
149. Bender J. et al. Z. Phys., **179**, 4 (1964).
150. Klinckenberg P. Z. Phys., **180**, 174 (1964).
151. Gray D. E. Amer. Inst. of Phys. Handbook, N.Y., McGraw-Hill, 1963.
152. К л е ч к о в с к и й В. М. «Изв. вузов СССР. Физика», № 4, 37 (1961).
153. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 64, 163 (1961).
154. Oliphant T. Phys. Rev., **104**, 954 (1961).
155. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 70, 116 (1961).
156. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 79, 227 (1962).
157. К л е ч к о в с к и й В. М. «Изв. вузов СССР. Физика», № 1, 43 (1963).
158. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 84, 339 (1963).
159. Theis W. R. Z. Phys., **140**, 1 (1955).
160. Alfred L. C. R. Phys. Rev., **125**, 214 (1962).
161. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 89, 543 (1963).
162. Mathur V. S. Proc. Nat. Inst. Sci. of India, Part A, **26**, 35 (1960).
163. К л е ч к о в с к и й В. М. «Изв. вузов СССР. Физика», № 4, 47 (1964).
164. Tietz T. Acta Phys. Acad. Scient. Hung., **12**, 291 (1960).
165. К л е ч к о в с к и й В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 6, 207 (1964).
166. Moser J. Annuaire de la faculté des sciences de l'université de Skopje. Sec. A, **13**, 45 (1960).
167. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 94, 365 (1963).
168. К л е ч к о в с к и й В. М. «Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева». Вып. 103, 499 (1965).
169. П а с е ч н и к М. С., К о н о п е л ь к о М. В. Общая химия Л. Изд. Ленингр. лесотехн. акад., 1966.
170. Ш о й х е т Д. Н. Курс общей химии. Л, Ленингр. политехн. ин-т им. М. И. Калинина, 1964.
171. Aktins K. R. Physics. N. Y., Wiley, 1965.
172. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М., «Просвещение», 1966.
173. Капустинский А. Ф. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», № 4, 426 (1956).
174. Капустинский А. Ф. В кн.: «Вопросы геохимии и минералогии». М., Изд-во АН СССР, 1956, стр. 37.
175. К л е ч к о в с к и й В. М. «Изв. Тимирязевск. с.-х. акад.», № 1, 172 (1967).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Правило последовательного заполнения $(n+l)$-групп	
$(n + l)$ -Группы в последовательном заполнении электронных конфигураций атомов	11
Об электронных группах в атомах	16
О последовательности в заполнении электронных уровней атомов.	21
Об электронных группах и замкнутых электронных конфигурациях.	32
О заполнении n , l -подгрупп в пределах $(n + l)$ -группы квантовых уровней	37
$(n+l)$-группы термов в спектрах атомов	
$(n + l)$ -Группы термов в спектрах щелочных элементов	42
О связи между заполнением квантовых уровней электронами и последовательностью термов в спектрах	47
К вопросу о последовательности термов в спектрах многоэлектронных атомов	54
$(n + l)$ -Группы термов в спектрах меди, серебра и золота.	67
Квантовый дефект s -термов щелочных элементов как функция электронной конфигурации атомного остатка	73
Квантовый дефект спектральных термов и заполнение l -подгрупп в ряду щелочных элементов	79
Периодическая система элементов	
К теории вопроса о числе элементов в периоде системы Д. И. Менделеева	88
О закономерности, определяющей длину периодов системы Д. И. Менделеева	95
О функциональном выражении последовательности заполнения электронных уровней атомов	110
Распределение атомных электронов	
О зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в атоме	116

О правилах, формулируемых при помощи $(n + l)$ -группировки квантовых уровней	122
О первых атомных электронах с данным значением главного, радиального или суммы главного и орбитального квантовых чисел	142
О первом появлении атомных электронов с данным l , n , n_r и $n + l$	147
О начале и окончании заполнения электронами некоторых совокупностей квантовых уровней	150
Распределение атомных электронов по квантовым уровням	158
О зависимости между Z и распределением атомных электронов	172
Распределение атомных электронов	181
Гипотетические электронные конфигурации заактинидных элементов	234
Число неспаренных электронов в основном состоянии атомов как функция атомного номера элемента	253
Распределение орбитального момента в групповой модели атома.	260

Дефицит заполнения $(n+l)$ -групп и тип электронной конфигурации атомов

Дефицит заполнения некоторых конечных групп квантовых уровней и его зависимость от Z	268
Дополнение к системе величин, характеризующих электронную конфигурацию атома	274
К характеристике типа электронной конфигурации атомов	289
Конфигурационный индекс электронной структуры нормальных атомов	295
Правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп и мультиплетность основного терма атомов	316

Статистическая модель атома и правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп

К формулировке правил заполнения электронных уровней	321
О первых электронах с данным l в нейтральном атоме . . .	326
Преобразование формулы Титца для числа заполненных l -подгрупп в статистической модели атома	329
К обоснованию правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп	332
Об очередности заполнения $(n + l)$ -групп в статистической модели атома	334
$(n + l)$ -Группы в модели Томаса — Ферми	340
О новой форме выражения зависимости между Z и числом s -, p -, d - и f -электронов в статистической модели атома	347
К вопросу о распределении орбитального момента в статистической модели атома	356
О первых n , l -электронах в статистической модели атома .	362
О функции, описывающей последовательность заполнения подгрупп электронных уровней	369
О ступенчатых формах зависимостей, относящихся к распределению атомных электронов, и описании некоторых из них на основе статистической модели	377

К сравнительной оценке двух вариантов решения задачи о распределении электронов в статистической модели атома	388
О нормировке функции распределения электронов в статисти- ческой модели атома	396
Преобразование обобщенной формулы Титца с нормировкой на полное число электронов в статистической модели ней- трального атома	404
Заполнение l -подгрупп и правило разностей в статистической модели атома	411
Примечания и дополнения	418
Л и т е р а т у р а	424

Всеволод Маврикиевич Клечковский
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
И ПРАВИЛО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО
ЗАПОЛНЕНИЯ $(n + l)$ -ГРУПП

Редактор В. Н. Безрукова
Художественный редактор А. С. Александров
Художник Н. Я. Вовк
Технический редактор В. И. Фирсова
Корректор Н. Н. Бакакина

Сдано в наб. 16/IV 1968 г. Подп. к печ. 18/XI 1968 г. Т—15783
Формат $84 \times 108^{1/32}$ Бумага типографская № 1
Усл. печ. л. 22,68 Уч.-изд. л. 22,61. Тираж 3 100 экз.
Цена 2 р. 04 к. Заказ изд. 1739. Заказ тип. 2216
Атомиздат, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.

Московская типография № 4 Главполиграфпрома Комитета
по печати при Совете Министров СССР
Б. Переяславская, 46