

релятивистское же взаимодействие в «атомном остатке» не уменьшается.

В противоположном предельном случае релятивистское взаимодействие велико по сравнению с электростатическим (точнее, по сравнению с той частью последнего, с которой связана зависимость энергии от L и S). В этом случае нельзя говорить об орбитальном моменте и спине в отдельности, поскольку они не сохраняются. Отдельные электроны характеризуются своими полными моментами j , складывающимися в общий полный момент атома J . О такой схеме построения атомных уровней говорят, как о *jj-типе связи*. Фактически в чистом виде этот тип связи не встречается; среди уровней очень тяжелых атомов наблюдаются различные промежуточные между LS - и jj -типами виды связи ¹⁾.

Своеобразный тип связи наблюдается в некоторых сильно возбужденных состояниях. Атомный остаток может находиться здесь в рассель-саундеровском состоянии, т. е. характеризоваться значениями L , S ; связь же его с сильно возбужденным электроном происходит по jj -типу (это снова связано со слабостью электростатического взаимодействия для этого электрона).

Некоторыми специфическими особенностями обладает тонкая структура уровней энергии атома водорода; она будет вычислена в другом томе этого курса (см. IV, § 34). Здесь мы только укажем, что при данном главном квантовом числе n энергия зависит только от полного момента j электрона. Таким образом, вырождение уровней снимается не полностью; уровню с данными n и j соответствуют два состояния с орбитальными моментами $l = j \pm 1/2$ (если только j не имеет наибольшего возможного при данном n значения $j = n - 1/2$). Так, уровень с $n = 3$ расщепляется на три уровня, из которых одному соответствуют состояния $s_{1/2}$, $p_{1/2}$, другому — $p_{3/2}$, $d_{3/2}$ и третьему — $d_{5/2}$.

§ 73. Периодическая система элементов Менделеева

Выяснение природы установленной *Д. И. Менделеевым* (1869) периодичности изменения свойств, обнаруживаемой в ряду элементов, расположенных в порядке увеличения атомного номера, требует рассмотрения особенностей в последовательном заполнении электронной оболочки атомов (*N. Bohr*, 1922).

При переходе от одного атома к следующему увеличивается на единицу заряд и к оболочке добавляется один электрон. На первый взгляд можно было бы ожидать, что энергии связи каждого из последовательно добавляемых электронов обнаружат монотонное изменение с увеличением атомного номера. В действительности, однако, это не так.

¹⁾ Подробнее о типах связи и о количественной стороне вопроса см. книгу: *Е. Кондон, Г. Шортли*, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.

В нормальном состоянии атома водорода имеется всего один электрон в состоянии $1s$. В атоме следующего элемента — гелия — добавляется еще один электрон в том же состоянии $1s$. Энергия связи каждого из $1s$ -электронов в атоме гелия, однако, значительно больше, чем энергия связи электрона в атоме водорода. Это обстоятельство является естественным следствием различия между полем, в котором находится электрон в атоме H, и полем, в которое попадает электрон, добавляемый к иону He^+ : на больших расстояниях эти поля примерно совпадают, но вблизи ядра с зарядом $Z = 2$ поле иона He^+ сильнее, чем поле ядра атома водорода с $Z = 1$.

В атоме лития ($Z = 3$) третий электрон попадает в состояние $2s$, поскольку в состояниях $1s$ не может находиться одновременно более двух электронов. При заданном Z уровень $2s$ расположен выше уровня $1s$; по мере увеличения заряда ядра тот и другой понижаются. Однако при переходе от $Z = 2$ к $Z = 3$ первый эффект значительно преобладает над вторым, и потому энергия связи третьего электрона в атоме Li значительно меньше энергии связи электронов в атоме гелия. Далее, в атомах от Be ($Z = 4$) до Ne ($Z = 10$) последовательно добавляются сначала еще один $2s$ -электрон, а затем шесть $2p$ -электронов. Энергии связи прибавляемых в этом ряду электронов, ввиду увеличения заряда ядра, в общем растут. Следующий же добавляемый при переходе к атому Na ($Z = 11$) электрон попадает в состояние $3s$; эффект перехода в более высокую оболочку при этом преобладает над эффектом увеличения заряда ядра, и энергия связи снова сильно падает.

Такая картина заполнения электронных оболочек характерна для всей последовательности элементов. Все электронные состояния можно распределить по последовательно заполняющимся группам: по мере заполнения в ряду элементов каждой из них энергия связи в общем растет, но в момент начала заполнения состояний следующей группы энергия связи сильно падает.

На рис. 24 нанесены известные из спектроскопических данных ионизационные потенциалы элементов; они определяют энергии связи электронов, добавляемых при переходе от каждого элемента к следующему.

Различные состояния распределяются на последовательно заполняющиеся группы следующим образом:

$1s$	2 электрона,	
$2s, 2p$	8 электронов,	
$3s, 3p$	8 электронов,	
$4s, 3d, 4p$	18 электронов,	(73,1)
$5s, 4d, 5p$	18 электронов,	
$6s, 4f, 5d, 6p$	32 электрона,	
$7s, 6d, 5f$...		

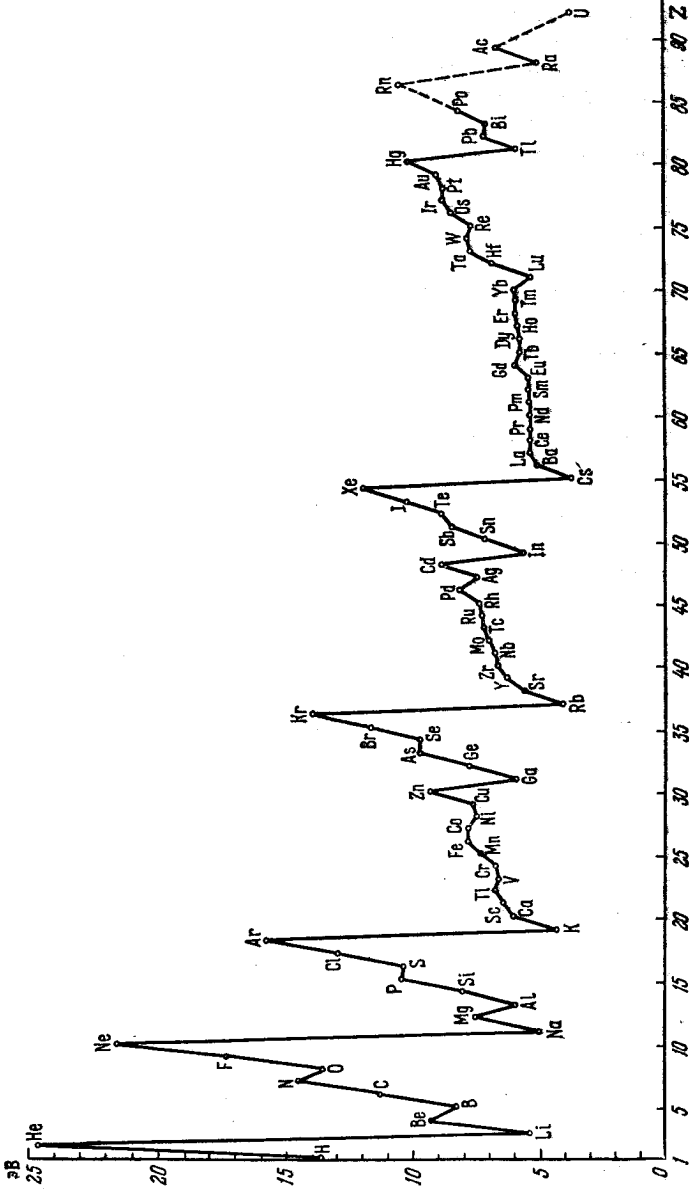


Рис. 24

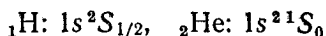
Первая группа заполняется в H и He; заполнение второй и третьей соответствует двум первым (малым) периодам периодической системы, содержащим по 8 элементов. Далее следуют два больших периода по 18 элементов и большой период, включающий редкоземельные элементы и содержащий всего 32 элемента. Последняя группа состояний не заполняется полностью в существующих в природе (и искусственных трансурановых) элементах.

Для понимания хода изменения свойств элементов при заполнении состояний каждой группы существенна следующая особенность d - и f -состояний, отличающая их от состояний s и p . Кривые эффективной потенциальной энергии центрально-симметричного поля (складывающегося из электростатического поля и центробежного поля) для электрона в тяжелом атоме после быстрого, почти вертикального, спадания вблизи начала координат имеют глубокий минимум, вслед за чем начинают подниматься, асимптотически приближаясь к нулю. Для s - и p -состояний эти кривые идут в своей возрастающей части очень близко друг к другу. Это значит, что в этих состояниях электрон находится примерно на одинаковых расстояниях от ядра. Кривые же для d - и, в особенности, для f -состояний проходят значительно левее; ограничиваемая ими классически доступная область заканчивается значительно ближе, чем в s - и p -состояниях при той же полной энергии электрона. Другими словами, в d - и f -состояниях электрон находится в основном значительно ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях.

Ряд свойств атомов (в том числе химические свойства элементов — см. § 81) зависит главным образом от внешних областей электронных оболочек. В этой связи весьма существенна описанная особенность d - и f -состояний. Так, при заполнении состояний $4f$ (у редкоземельных элементов — см. ниже) добавляемые электроны располагаются значительно ближе к ядру, чем электроны в ранее заполнившихся состояниях. В результате эти электроны почти не сказываются на химических свойствах, и все редкоземельные элементы оказываются химически очень сходными.

Элементы, содержащие заполненные d - и f -оболочки (или не содержащие их вовсе), называют элементами *главных групп*; элементы же, в которых как раз происходит заполнение этих состояний, называют элементами *промежуточных групп*. Элементы этих групп удобно рассматривать раздельно.

Начнем с элементов главных групп. Водород и гелий обладают нормальными состояниями:



(индекс слева у химического символа обозначает везде атомный номер). Электронные конфигурации остальных элементов главных групп представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Электронные конфигурации элементов главных групп

	s	s ²	s ² p	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶	
n = 2	₃ Li	₄ Be	₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne	1s ²
3	₁₁ Na	₁₂ Mg	₁₃ Al	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar	2s ² 2p ⁶
4	₁₉ K	₂₀ Ca							3s ² 3p ⁶
4	₂₉ Cu	₃₀ Zn	₃₁ Ga	₃₂ Ge	₃₃ As	₃₄ Se	₃₅ Br	₃₆ Kr	3d ¹⁰
5	₃₇ Rb	₃₈ Sr							4s ² 4p ⁶
5	₄₇ Ag	₄₈ Cd	₄₉ In	₅₀ Sn	₅₁ Sb	₅₂ Te	₅₃ I	₅₄ Xe	4d ¹⁰
6	₅₅ Cs	₅₆ Ba							5s ² 5p ⁶
6	₇₉ Au	₈₀ Hg	₈₁ Tl	₈₂ Pb	₈₃ Bi	₈₄ Po	₈₅ At	₈₆ Rn	4f ¹⁴ 5d ¹⁰
7	₈₇ Fr	₈₈ Ra							6s ² 6p ⁶
	2s _{1/2}	1s ₀	2p _{1/2}	3p ₀	4s _{3/2}	5p ₂	2p _{3/2}	1s ₀	

В каждом атоме полностью заполнены оболочки, указанные справа от таблицы в той же и во всех более высоких строчках. Электронная конфигурация в заполняющихся оболочках указана сверху, причем главное квантовое число электронов в этих состояниях указано цифрой, стоящей слева от таблицы в той же строчке. Снизу указаны нормальные состояния атома в целом. Так, атом Al имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \ ^2P_{1/2}$.

Значения L и S в нормальном состоянии атома могут быть определены (при известной электронной конфигурации) с помощью правила Хунда (§ 67), а значение J определяется правилом, указанным в § 72.

Атомы благородных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) занимают в таблице особое положение — в каждом из них заканчивается заполнение перечисленных в (73,1) групп состояний. Их электронные конфигурации обладают особой устойчивостью (потенциалы ионизации — наибольшие в соответствующих рядах). С этим связана и химическая инертность этих элементов.

Мы видим, что заполнение различных состояний происходит в ряду элементов главных групп очень закономерно — заполняются сначала s -, а затем p -состояния каждого главного квантового числа n . Также закономерны и электронные конфигурации ионов этих элементов (до тех пор, пока при ионизации не затрагиваются электроны d - и f -оболочек) — каждый ион имеет конфигурацию, соответствующую предыдущему атому. Так, ион Mg^+ имеет конфигурацию атома Na, ион Mg^{++} — конфигурацию He.

Далее, перейдем к элементам промежуточных групп. Заполнение оболочек $3d$, $4d$, $5d$ происходит в группах элементов, называемых соответственно группами железа, палладия и платины.

В табл. 4 приведены электронные конфигурации и термы атомов этих групп, известные из экспериментальных спектроскопических данных. Как видно из этих таблиц, заполнение *d*-оболочек происходит значительно менее закономерно, чем заполнение *s*- и *p*-оболочек в атомах элементов главных групп. Характерной чертой является здесь «соревнование» между *s*- и *d*-состояниями. Оно проявляется в том, что вместо закономерной последовательности конфигураций типа $d^p s^2$ с возрастающими *p* часто более выгодными оказываются конфигурации типа $d^{p+1} s$ или d^{p+2} . Так, в группе железа атом Cr имеет конфигурацию $3d^5 4s$, а не $3d^4 4s^2$;

Т а б л и ц а 4

Электронные конфигурации атомов элементов групп
железа, палладия и платины

Г р у п п а ж е л е з а

Оболочка Ar +	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni
		$3d^4 s^2$ $^3D_{3/2}$	$3d^2 4s^2$ 3F_2	$3d^3 4s^2$ $^4F_{3/2}$	$3d^5 4s$ 7S_8	$3d^5 4s^2$ $^6S_{5/2}$	$3d^6 4s^2$ 5D_4	$3d^7 4s^2$ $^4F_{9/2}$

Г р у п п а п а л л а д и я

Оболочка Kr +	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd
		$4d^5 s^2$ $^2D_{3/2}$	$4d^2 5s^2$ 3F_2	$4d^4 5s$ $^6D_{1/2}$	$4d^5 5s$ 7S_3	$4d^5 5s^2$ $^6S_{5/2}$	$4d^7 5s$ 5F_5	$4d^8 5s$ $^4F_{9/2}$

Г р у п п а п л а т и н ы

Оболочка Xe +	⁵⁷ La							
		$5d^6 s^2$ $^3D_{3/2}$						

Оболочка Xe + 4f ¹⁴ +	⁷¹ Lu	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt
		$5d^6 s^2$ $^2D_{3/2}$	$5d^2 6s^2$ 3F_2	$5d^3 6s^2$ $^4F_{3/2}$	$5d^4 6s^2$ 5D_0	$5d^5 6s^2$ $^6S_{5/2}$	$5d^6 6s^2$ 5D_4	$5d^7 6s^2$ $^4F_{9/2}$

после Ni с восемью d -электронами следует сразу атом Cu с полностью заполненной d -оболочкой (и потому отнесенный нами к главным группам). Такое же отсутствие закономерности наблюдается и в отношении термов ионов — электронные конфигурации ионов обычно не совпадают с конфигурацией предыдущих атомов. Например, ион V^+ имеет конфигурацию $3d^4$ (а не $3d^2 4s^2$, как Ti), ион Fe^+ — конфигурацию $3d^2 4s$ (вместо конфигурации $3d^5 4s^2$ атома Mn). Отметим, что все ионы, встречающиеся в естественном виде в кристаллах и растворах, содержат в незаполненных оболочках только d - (но не s - и p -) электроны. Так, железо встречается в кристаллах или растворах только в виде ионов Fe^{++} и Fe^{+++} , с конфигурациями соответственно $3d^6$ и $3d^5$.

Аналогичное положение имеет место и при заполнении $4f$ -оболочки, происходящем в ряду элементов, известных под названием *редкоземельных* (табл. 5)¹⁾. Заполнение $4f$ -оболочки тоже происходит не вполне закономерным образом, характеризуясь соревнованием между $4f$ -, $5d$ - и $6s$ -состояниями.

Т а б л и ц а 5

Электронные конфигурации атомов редкоземельных элементов

Оболочка Xe +	⁵⁸ Ce	⁶⁰ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu
	$4f^5 d 6s^2$ 4G_4	$4f^6 s^2$ $^4I_{9/2}$	$4f^4 6s^2$ 5I_4	$4f^6 6s^2$ $^2H_{5/2}$	$4f^6 6s^2$ 7F_0	$4f^7 6s^2$ $^8S_{7/2}$
	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁷⁰ Yb
$4f^7 5d 6s^2$ 9D_2	$4f^9 6s^2$ $^9H_{15/2}$	$4f^{10} 6s^2$ 5I_8	$4f^{11} 6s^2$ $^4I_{15/2}$	$4f^{12} 6s^2$ 3H_6	$4f^{13} 6s^2$ $^2F_{7/2}$	$4f^{14} 6s^2$ 1S_0

Последняя группа промежуточных элементов начинается с актиния. В ней происходит заполнение $6d$ - и $5f$ -оболочек, аналогичное заполнению в ряду редкоземельных элементов (табл. 6).

В заключение этого параграфа остановимся на одном интересном применении метода Томаса—Ферми. Мы видели, что электроны в p -оболочке появляются впервые в пятом элементе (В), d -электроны появляются при $Z = 21$ (Sc), а f -электроны — при $Z = 58$ (Ce). Эти значения Z могут быть предсказаны с помощью метода Томаса—Ферми следующим образом.

¹⁾ В курсах химии Li обычно тоже причисляется к редкоземельным элементам. Это, однако, неправильно, так как в нем оболочка $4f$ уже заполнена; Li должен быть отнесен к группе платины, что и сделано в табл. 4.

Т а б л и ц а 6

Электронные конфигурации атомов группы актинидов

Оболочка Rn +	⁸⁸ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm
		6d7s ² ² D _{3/2}	6d ² 7s ² ³ F ₂	5f ² 6d7s ² ⁴ K _{11/2}	5f ³ 6d7s ² ⁵ L ₆	5f ⁴ 6d7s ² ⁶ L _{11/2}	5f ⁶ 7s ² ⁷ F ₀	5f ⁷ 7s ² ⁸ S _{7/2}

Электрон с орбитальным моментом l в сложном атоме движется, имея «эффективную потенциальную энергию»¹⁾, равную

$$U_l(r) = -\varphi(r) + \frac{(l + 1/2)^2}{2r^2}.$$

Первый член есть потенциальная энергия в электрическом поле, описываемом потенциалом Томаса—Ферми $\varphi(r)$. Второй же член есть центробежная энергия, в которой мы пишем $(l + 1/2)^2$ вместо $l(l + 1)$ ввиду квазиклассичности движения. Поскольку полная энергия электрона в атоме отрицательна, то ясно, что если (для данных значений Z и l) $U_l(r) > 0$ при всех r , то в данном атоме вообще не может быть электронов с рассматриваемым значением момента l . Если рассматривать какое-либо определенное значение l и менять Z , то окажется, что при слишком малых Z действительно будет везде $U_l(r) > 0$. При увеличении Z наступает момент, когда кривая $U_l = U_l(r)$ касается оси абсцисс, а при больших Z имеется уже область, в которой $U_l(r) < 0$. Таким образом, момент появления в атоме электронов с данным l определяется условием касания кривой $U_l(r)$ оси абсцисс, т. е. уравнениями

$$U_l(r) = -\varphi + \frac{(l + 1/2)^2}{2r^2} = 0, \quad U'_l(r) = -\varphi'(r) - \frac{(l + 1/2)^2}{r^3} = 0.$$

Подставив сюда выражение (70,6) для потенциала, получим уравнения

$$\begin{aligned} Z^{2/3} \frac{\chi(x)}{x} &= \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{(l + 1/2)^2}{x^2}, \\ Z^{2/3} \frac{x\chi'(x) - \chi(x)}{x} &= -2 \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{(l + 1/2)^2}{x^2}. \end{aligned} \quad (73,2)$$

Разделив второе из этих уравнений почленно на первое, найдем для x уравнение

$$\frac{\chi'(x)}{\chi(x)} = -\frac{1}{x},$$

¹⁾ Как и в § 70, используются атомные единицы.

после чего по первому из уравнений (73,2) вычисляем Z . Числовой расчет дает

$$Z = 0,155 (2l + 1)^8.$$

Эта формула определяет значения Z , при которых в атоме впервые появляются электроны с данным l (с погрешностью около 10 %).

Совсем точные значения получаются, если вместо коэффициента 0,155 выбрать 0,17:

$$Z = 0,17 (2l + 1)^8. \quad (73,3)$$

Для $l = 1, 2, 3$ эта формула дает, после округления до ближайших целых чисел, как раз правильные значения 5, 21, 58. Для $l = 4$ формула (73,3) дает $Z = 124$; это значит, что g -электроны должны были бы впервые появиться лишь в 124-м элементе.

§ 74. Рентгеновские термы

Энергия связи внутренних электронов в атоме настолько велика, что если такой электрон переходит во внешнюю незаполненную оболочку (или вообще удаляется из атома), то возбужденный атом (или ион) оказывается механически неустойчивым по отношению к ионизации, сопровождающейся перестройкой электронной оболочки и образованием устойчивого иона. Однако, ввиду сравнительной слабости электронных взаимодействий в атоме, вероятность такого перехода все же сравнительно мала, так что продолжительность жизни τ возбужденного состояния велика. Поэтому «ширина» уровня \hbar/τ (см. § 44) оказывается достаточно малой для того, чтобы имело смысл рассматривать энергии атома с возбужденным внутренним электроном как дискретные уровни энергии «квазистационарных» состояний атома. Эти уровни называются *рентгеновскими термами*¹⁾.

Рентгеновские термы классифицируются прежде всего указанием оболочки, из которой удален электрон, или, как говорят, в которой образовалась дырка. Куда именно при этом попал электрон — почти не отражается на энергии атома и поэтому несущественно.

Полный момент совокупности электронов, заполняющих некоторую оболочку, равен нулю. После удаления из нее одного электрона оболочка приобретет некоторый момент j . Для оболочки (n, l) момент j может принимать значения $l \pm 1/2$. Таким образом, мы получим уровни, которые можно было бы обозначать посредством $1s_{1/2}, 2s_{1/2}, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, \dots$, где значение j при-

¹⁾ Название связано с тем, что переходы между этими уровнями приводят к испусканию атомом рентгеновых лучей.