

электрона можно считать сохраняющимся независимо от полного момента атомного остатка.

Рассмотрим другой пример. При достаточно большом заряде Z атома внутренние электроны находятся под сильным влиянием заряда ядра и относительно слабо взаимодействуют с периферийными атомными электронами. Отсюда видно, что приближенно внутренние электроны можно считать не взаимодействующими (полный момент такого электрона сохраняется). В этом случае можно говорить о $j-j$ -связи. Заметим, что такие электроны следует характеризовать не квантовыми числами n и l , а квантовыми числами n и j .

Для дальнейшего покажем, что электрический дипольный момент атома

$$d = \sum_{i=1}^N \int e_i r_i |\psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_n)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_n, \quad (72,1)$$

находящегося в стационарном состоянии с определенной четностью равен нулю. Действительно, так как оператор четности коммутирует с гамильтонианом, то волновая функция ψ является собственной функцией оператора четности. Иными словами, она удовлетворяет соотношению

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\psi(-r_1, -r_2, \dots, -r_n)$$

или

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi(-r_1, -r_2, \dots, -r_n).$$

В обоих случаях функция $|\psi|^2$ является четной функцией. Очевидно теперь, что подынтегральная функция в (72,1) нечетна и, следовательно, дипольный момент атома равен нулю.

§ 73. Периодическая система элементов

Одним из наиболее эффективных результатов, полученных с помощью квантовой теории, явилось в свое время теоретическое построение периодической системы элементов Менделеева, выполненное Бором в 1922 г.

В основу построения периодической системы элементов положены три допущения:

1) структура атомов определяется атомным номером Z (зарядом ядра). Изотопы данного элемента обладают одинаковой структурой;

2) по мере возрастания атомного номера и увеличения числа электронов в атоме электроны заполняют состояния с наименьшей возможной энергией;

3) заполнение энергетических состояний ограничено принципом Паули.

В предыдущем параграфе мы ввели понятия оболочки атома, т. е. число состояний электрона в атоме с данными значениями главного и орбитального квантовых чисел n и l при произвольных значениях квантовых чисел m и s_z .

Именно, число электронов в оболочке оказалось равным $2(2l + 1)$. Поскольку энергия электрона в атоме зависит только от квантовых чисел n и l все $2(2l + 1)$ электрона в данной оболочке имеют одну и ту же энергию (если отвлечься от спин-орбитального взаимодействия, которое обычно оказывается достаточно слабым).

Совокупность оболочек с фиксированным главным квантовым числом n называется группой или слоем. Число электронов, заполняющих слой, равно

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

Каждый слой обозначается буквами, заимствованными из классификации, принятой в рентгеновской спектроскопии. Именно, приняты обозначения:

n	1	2	3	4	5
Символ слоя	K	L	M	N	O
Возможное число электронов в слое	2	8	18	32	50

В отличие от водородного атома в других атомных системах, энергия состояний определяется как главным квантовым числом n , так и орбитальным числом l . Зависимость энергии от n является, вообще говоря, более резкой, чем от l . Это значит, что состояния с данным значением n при всех значениях l лежат ниже, чем состояния с квантовым числом $(n + 1)$. Последовательность энергетических состояний имеет вид

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$$

Однако при переходе к d - и особенно к f -состояниям ситуация изменяется. При больших значениях момента зависимость энергии от орбитального квантового числа l оказывается существенной.

Эффективная потенциальная энергия электронов складывается из энергии в кулоновском поле ядра, экранированного электронами, и центробежной энергии. Экранированный потенциал ядра убывает на больших расстояниях существенно быстрее,

чем по закону Кулона, и даже быстрее, чем центробежный потенциал.

Сравнение полной эффективной энергии электронов с малым l (s - и p -состояния) и большим моментом (d - и f -состояния) показывает, что между ними имеется существенное различие. Именно, кривая U_{eff} для $l = 2$ и 3 проходит левее, чем у состояний с $l = 0$ и 1 .

Благодаря этому минимум энергии d - и f -состояний лежит ближе к ядру, чем s - и p -состояний. Это означает, что в среднем d - и особенно f -электроны движутся ближе к ядру, в более глубоких частях оболочки, чем s - и p -электроны. Часто d - и f -электроны называют проникающими. Это общее свойство состояний с большими моментами приводит к тому, что $3d$ -электроны движутся в среднем ближе к ядру, чем $4s$ -электроны.

С другой стороны, энергия в экранированном поле растет с ростом момента. Опыт и расчеты по методу Хартри — Фока показывают, что энергия $4s$ -состояния лежит ниже энергии $3d$ -состояния. Поэтому порядок заполнения состояний, лежащих за $3p$, оказывается таким:

$$4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f.$$

Элементы, в которых заполняются $3d$ и особенно $4f$ и $5f$ -оболочки, обладают особыми свойствами. Поскольку движение в состояниях с большими моментами в некулоновском поле происходит ближе к ядру, добавление электронов в d - и особенно в f -оболочку не изменяет те свойства атомов, которые зависят от периферических электронов.

Разберем более подробно порядок заполнения состояний. Это позволит выяснить, какие свойства атомов должны обнаруживать периодический, а какие монотонный ход с увеличением атомного номера Z .

Первым элементом периодической системы является водород. Его нормальный терм ${}^2S_{1/2}$.

У следующего элемента — гелия, имеющего два электрона, заполняется K -слой. Легко найти, что в соответствии с правилами, разобранными в предыдущем параграфе, нормальный терм гелия 1S_0 .

У следующего элемента, лития, начинается застройка L -слоя. Третий электрон лития попадает в $2s$ -состояние.

При расчете нормального термина можно не учитывать электронов заполненного слоя: их спиновый, орбитальный и полный моменты равны нулю.

Основной терм лития определяется единственным электроном L -слоя. Литий находится в состоянии ${}^2S_{1/2}$.

У бериллия четвертый электрон заполняет $2s$ -оболочку. Основной терм бериллия, как и у гелия, 1S_0 .

Пятый электрон бора попадает в $2p$ -состояние. Таким образом, у атома бора имеется следующее распределение электронов по состояниям: $1s^2, 2s^2, 2p$. Поскольку оболочки $1s$ и $2s$ заполнены, легко найти основной терм атома бора. Он будет $^2P_{1/2}$.

В случае углерода шесть электронов распределены по состояниям так: $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Для того чтобы определить основной терм углерода, обратимся к разобранному в § 72 примеру определения термов для двух эквивалентных p -электронов. Используя правило Хунда, мы видим, что основным термом углерода будет 3P . В этом случае атом содержит менее половины всех возможных эквивалентных p -электронов. Поэтому мультиплетная структура нижнего уровня будет соответствовать минимальному J , в данном случае $J = 0$. Таким образом, окончательно, для основного терма имеем выражение 3P_0 .

Дальнейший порядок заполнения термов нормальных состояний показан в таблице. Мы видим, что у неона застраивается L -слой и он, подобно гелию, не содержит электронов в незаполненных слоях и оболочках.

Заполненные слои естественно отождествить с периодами системы элементов Менделеева. Каждый период начинает заполняться одним электроном в s -состоянии и заканчивается, когда образуется заполненный слой.

Первый период периодической системы элементов содержит элементы, у которых заполняется K -слой. В него входят два элемента ($n = 1, l = 0$). Во второй период входят элементы с заполняющимся L -слоем. Он содержит 8 элементов ($n = 2, l = 0, 1$) от лития до неона. От натрия и до аргона заполняются $3s$ - и $3p$ -состояния M -слоя. При этом образуются периоды в периодической системе Менделеева, заканчивающиеся благородными газами He, Ne, Ar. В следующем периоде, начинающимся с калия и оканчивающимся криптоном, имеется отступление от простых правил последовательного заполнения. Именно, как мы видели в § 71, у элемента с $Z = 21$ должны возникать электроны с моментом $l = 2$, т. е. в d -состоянии. Поэтому у Sc прибавляющийся в двадцать первый электрон попадает не в $4p$ -, а $3d$ -состояние, застройка которого происходит от Sc до Ni. Интересно отметить, что у Cr тенденция к заполнению $3d$ -состояния так сильна, что один из электронов $4s$ - переходит в $3d$ -состояние. После Ni вновь начинается заполнение $4s$ - и $4p$ -состояний. Четвертый период системы элементов заканчивается на криптоне.

После криптона идет дальнейшая простая застройка N -слоя, т. е. пятого периода, содержащего 18 элементов вплоть до Xe.

Распределение электронов в периодической системе элементов

Элемент	К	L		M			N		Основной терм	Ионизационный потенциал (в электрон-вольтах)		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s			4p	
H	1	1	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	13,595		
He	2	2	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	24,58		
Li	3	2	1	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	5,39		
Be	4	2	2	—	—	—	—	—	$1S_0$	9,32		
B	5	2	2	1	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	8,30		
C	6	2	2	2	—	—	—	—	$3P_0$	11,26		
N	7	2	2	3	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	14,53		
O	8	2	2	4	—	—	—	—	$3P_2$	13,61		
F	9	2	2	5	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	17,42		
Ne	10	2	2	6	—	—	—	—	$1S_0$	21,56		
Na	11	Конфигурация неона			1	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	5,14	
Mg	12				2	—	—	—	—	—	$1S_0$	7,64
Al	13				2	1	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	5,98
Si	14				2	2	—	—	—	—	$3P_0$	8,15
P	15				2	3	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	10,48
S	16				2	4	—	—	—	—	$3P_2$	10,36
Cl	17				2	5	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	13,01
Ar	18				2	6	—	—	—	—	$1S_0$	15,76
K	19	Конфигурация аргона			—	—	1	—	$2S_{1/2}$	4,34		
Ca	20				—	2	—	—	—	—	$1S_0$	6,11
Sc	21				1	2	—	—	—	—	$2D_{3/2}$	6,54
Ti	22				2	2	—	—	—	—	$3F_2$	6,82
V	23				3	2	—	—	—	—	$4F_{3/2}$	6,74
Cr	24				5	1	—	—	—	—	$7S_3$	6,76
Mn	25				5	2	—	—	—	—	$6S_{3/2}$	7,43
Fe	26				6	2	—	—	—	—	$5D_4$	7,90
Co	27				7	2	—	—	$4F_{3/2}$	7,86		
Ni	28				8	2	—	—	—	—	$3F_4$	7,63
Cu	29				10	1	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	7,72
Zn	30				10	2	—	—	—	—	$1S_0$	9,39
Ga	31				10	2	1	—	—	—	$2P_{1/2}$	6,00
Ge	32				10	2	2	—	—	—	$3P_0$	7,88
As	33				10	2	3	—	—	—	$4S_{3/2}$	9,81
Se	34				10	2	4	—	—	—	$3P_2$	9,75
Br	35	10	2	5	—	—	—	$2P_{3/2}$	11,84			
Kr	36	10	2	6	—	—	—	$1S_0$	14,00			

Продолжение

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N		O			P	Основной терм	Ионизационный потенциал (в электрон-вольтах)
		4d	4f	5s	5p	5d	6s		
Rb 37	Конфигурация криптона	—	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	4,19
Sr 38		—	—	2	—	—	—	$1S_0$	5,69
Y 39		1	—	2	—	—	—	$2D_{3/2}$	6,38
Zr 40		2	—	2	—	—	—	$3F_2$	6,84
Nb 41		4	—	1	—	—	—	$6D_{1/2}$	6,88
Mo 42		5	—	1	—	—	—	$7S_3$	7,10
Tc 43		5	—	2	—	—	—	$6S_{1/2}$	7,28
Ru 44		7	—	1	—	—	—	$5F_5$	7,36
Rh 45		8	—	1	—	—	—	$4F_{3/2}$	7,46
Pd 46		10	—	—	—	—	—	$1S_0$	8,33
Ag 47	Конфигурация палладия	—	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	7,57
Cd 48		—	—	2	—	—	—	$1S_0$	8,99
In 49		—	—	2	1	—	—	$2P_{1/2}$	5,78
Sn 50		—	—	2	2	—	—	$3P_0$	7,34
Sb 51		—	—	2	3	—	—	$4S_{3/2}$	8,64
Te 52		—	—	2	4	—	—	$3P_2$	9,01
J 53		—	—	2	5	—	—	$2P_{3/2}$	10,45
Xe 54		—	—	2	6	—	—	$1S_0$	12,13
Cs 55	Слои от 1s до 4d содержат 46 электронов	—	—	—	—	—	1	$2S_{1/2}$	3,89
Ba 56		—	—	—	—	—	2	$1S_0$	5,21
La 57		—	—	—	—	1	2	$2D_{3/2}$	5,61
Ce 58		2	—	—	—	—	2	$3H_4$	6,91
Pr 59		3	—	—	—	—	2	$4I_{9/2}$	5,76
Nd 60		4	—	—	—	—	2	$5I_4$	6,31
Pm 61		5	—	—	—	—	2	$6H_{3/2}$	6,30
Sm 62		6	—	—	—	—	2	$7F_0$	5,10
Eu 63		7	—	—	—	—	2	$8S_{1/2}$	5,67
Gd 64		7	—	—	—	1	2	$9D_2$	11,40
Tb 65		8	—	—	—	1	2	$8H_{17/2}$	6,74
Dy 66		10	—	—	—	—	2	$5I_8$	6,82
Ho 67		11	—	—	—	—	2	$4I_{13/2}$	6,90
Er 68		12	—	—	—	—	2	$3H_6$	6,90
Tu 69		13	—	—	—	—	2	$2F_{7/2}$	6,90
Yb 70		14	—	—	—	—	2	$1S_0$	6,20
Lu 71	14	—	—	—	1	2	$2D_{3/2}$	5,00	

Продолжение

Элемент	Конфигурация внутренних слоев	O		P			θ	Основной терм	Ионизационный потенциал (в электрон-вольтах)
		5d	5f	6s	6p	6d	7s		
Nf 72	Слой от 1s до 5p содержит 68 электронов	2	—	2	—	—	—	3F_2	7,00
Ta 73		3	—	2	—	—	—	$^4F_{7/2}$	7,88
W 74		4	—	2	—	—	—	5D_0	7,98
Re 75		5	—	2	—	—	—	$^6S_{7/2}$	7,87
Os 76		6	—	2	—	—	—	5D_4	8,70
Ir 77		7	—	2	—	—	—	$^4F_{7/2}$	9,00
Pt 78		9	—	1	—	—	—	3D_3	9,00
Au 79	Слой от 1s до 5d содержит 78 электронов	—	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	9,22
Hg 80		—	—	2	—	—	—	1S_0	10,44
Tl 81		—	—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}$	6,11
Pb 82		—	—	2	2	—	—	3P_0	7,42
Bi 83		—	—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}$	7,29
Po 84		—	—	2	4	—	—	3P_2	8,43
At 85		—	—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	9,40
Rn 86		—	—	2	6	—	—	1S_0	10,75
Fr 87	Слой от 1s до 5d содержит 78 электронов	—	—	2	6	—	1	$^2S_{1/2}$	4,00
Ra 88		—	—	2	6	—	2	1S_0	5,28
Ac 89		—	—	2	6	1	2	$^2D_{3/2}$	5,5
Th 90		—	—	2	6	2	2	3F_2	5,7
Pa 91		2	—	2	6	1	2	$^4K_{11/2}$	5,7
U 92		3	—	2	6	1	2	5L_6	4,0
Np 93		4	—	2	6	1	2	$^6L_{11/2}$	
Pu 94		6	—	2	6	—	2	7F_0	
Am 95		7	—	2	6	—	2	$^8S_{7/2}$	
Cm 96		7	—	2	6	1	2	9D_2	
Bk 97		8	—	2	6	1	2	$^8H_{17/2}$	
Cf 98		10	—	2	6	—	2	5I_8	
Es 99		11	—	2	6	—	2	$^4I_{15/2}$	
Fm 100		12	—	2	6	—	2	3H_6	
Md 101		13	—	2	6	—	2	$^2F_{7/2}$	
No 102		14	—	2	6	—	2	1S_0	
Lw 103	14	—	2	6	1	2	$^2D_{1/2}$		
Ku 104	14	—	2	6	2	2	3F_2		

В следующем, шестом периоде, содержащем 32 элемента, происходит заполнение $6s$ -, $4f$ -, $6p$ -состояний. Здесь вновь имеют место более сложный порядок заполнения. У Се ($Z = 58$) электроны начинают заполнение $4f$ -состояния. Напомним, что согласно расчету в приближении Томаса — Ферми электроны с $l = 3$ должны появляться начиная с элемента $Z = 55$.

Застройка седьмого периода у элементов, существующих в естественном состоянии, остается незавершенной. Начиная с Pa, происходит заполнение глубокого $5f$ -состояния. До настоящего времени искусственно созданы элементы от Np до Kp.

Во всех этих элементах, именуемых актинидами, происходит заполнение $5f$ -состояния.

По мере увеличения атомного номера Z все свойства атомов, определяющиеся внутренними электронами, обнаруживают монотонные изменения. В виде примера можно указать характеристические рентгеновские спектры. Характеристическое рентгеновское излучение возникает при заполнении вакантного места в одной из внутренних оболочек. Рентгеновский спектр имеет, очевидно, характер, сходный с водородным, но с постоянной Ридберга, умноженной на Z^2 . Частота испускаемых линий растет пропорционально Z^2 (закон Мозли).

Напротив, все свойства атомов, определяемые периферическими электронами, с ростом Z имеют периодический ход. К ним принадлежит, например, ионизационный потенциал атома (см. табл.). Ионизационный потенциал имеет наименьшее значение у первого элемента периода и достигает наибольшего значения у последнего элемента.

Другим свойством, обнаруживающим периодичность, является атомный объем. Наибольшим объемом обладают атомы щелочных металлов, у которых имеется один электрон за пределами заполненного слоя.

С точки зрения химии наиболее важной характеристикой атома является его валентность. В химической связи участвуют только непарные электроны. Электроны, находящиеся в заполненных состояниях и имеющие суммарный спин, равный нулю, в химическом взаимодействии не участвуют.

Отсюда следует, что химическое взаимодействие и его качественная характеристика — валентность — определяются исключительно числом неспаренных электронов, находящихся в незаполненных состояниях. Числовое значение валентности атома в данном состоянии равно $r = 2S$, где S — спин атома в этом состоянии.

Мы особенно подчеркиваем, что валентность атома связана с его состоянием по той причине, что атом, переходя из одного состояния в другое, может изменять свою валентность.

В § 79 мы обсудим этот вопрос несколько подробнее, здесь же мы ограничимся одним замечанием: если первый возбужденный терм лежит близко к основному, атом может вступать в химическую связь в возбужденном состоянии. Из сказанного вытекает, что элементы первой группы периодической системы, с которых начинаются все 7 периодов, находящиеся в ${}^2S_{1/2}$ состоянии, имеют валентность $r = 1$.

Элементы второй группы, находящиеся в 1S_0 состоянии, имеют нулевую валентность. Они были бы химически неактивны, если бы у них близко к основному состоянию не был расположен возбужденный терм. В возбужденном состоянии два внешних электрона имеют конфигурацию s и p , так что атом имеет полный спин 1 и валентность $r = 2$. У атомов третьей группы вне заполненных оболочек имеется три электрона. Их конфигурация s^2p отвечает суммарному спину $S = \frac{1}{2}$ и валентности единица. Однако эти атомы с малой энергией возбуждения могут переходить в состояние с конфигурацией sp^2 и спином $S = \frac{3}{2}$. В возбужденном состоянии их валентность $r = 3$. Элементы первых трех групп в химическом отношении являются металлами. Как известно, с химической точки зрения металлы характеризуются способностью отдавать электроны, вступая в химические соединения ионного типа.

Элементы четвертой группы вступают в химическую связь в нормальном и возбужденном состояниях с конфигурациями s^2p^2 и sp^3 . Соответствующие значения спина и валентности равны соответственно $S = 1$, $r = 2$ и $S = 2$, $r = 4$.

Возбужденное состояние отвечает конфигурации s^2p^2s и переходу пятого электрона в s -состояние следующего слоя (т. е. переход с увеличением главного квантового числа на единицу). Спин и валентности в возбужденном состоянии равны соответственно $S = \frac{5}{2}$ и $r = 5$.

В шестой группе атомы находятся в нормальном состоянии с конфигурацией s^2p^4 со спином $S = 1$. Их валентность $r = 2$. При возбуждении один из электронов переходит из p -состояния в s -состояние следующего слоя. В этом возбужденном состоянии $r = 4$.

Наряду с этим типом возбуждения часто реализуются возбуждения с переходом двух электронов в следующий слой, одного из s -, а второго из p -состояния. В этом возбужденном состоянии атом шестивалентен.

У атомов седьмой группы нормальная конфигурация есть s^2p^5 . Спин $S = \frac{1}{2}$ и валентность $r = 1$. Однако возможны

переходы одного, двух и трех электронов в следующий слой. Поэтому реализуются также валентности $r = 3$, $r = 5$ и $r = 7$.

Элементы четвертой, пятой, шестой и седьмой групп, стоящие в начале группы, являются неметаллами. В соединениях ионного типа они приобретают электроны (являются окислителями), имея тенденцию к образованию заполненного состояния.

Особыми химическими свойствами обладают элементы промежуточных групп — железа, палладия и платины, а также лантаниды (редкие земли) и актиниды.

В атомах группы железа, лантанидов и актинидов происходит достройка глубоких d - и f -состояний. d - и f -электроны не участвуют обычно в валентных связях и валентность атомов определяется электронами внешних состояний. Однако это отнюдь не строгий закон, так как в некоторых случаях при образовании химических соединений электроны из глубоких состояний переходят во внешние и начинают участвовать в валентности. Особенно отчетливо это проявляется у некоторых актинидов. Поэтому химические свойства элементов с особыми свойствами групп довольно сложны.

Мы видим, таким образом, что возможно не только теоретическое обоснование расположения атомов в периодической системе элементов, но также и сравнительно детальное предсказание их химических свойств.

§ 74. Эффект Зеемана

Мы видели в § 31 ч. I, что полная теория эффекта Зеемана не могла быть построена на основе классической электродинамики. Анализируя обширный опытный материал, Ланде правильно подобрал величину, количественно определяющую характеристики эффекта Зеемана. Эта величина в настоящее время называется множителем Ланде.

Квантовая теория эффекта Зеемана позволяет без каких-либо новых допущений найти значение множителя Ланде и характер зеемановского расщепления. Рассмотрим, как изменяется положение уровней энергии атома, если его поместить во внешнее магнитное поле, постоянное во времени. Волновую функцию ψ для стационарных состояний атома, как обычно, можно написать в виде

$$\psi(\mathbf{r}_i, t) = \varphi(\mathbf{r}_i) e^{-\frac{iEt}{\hbar}}. \quad (74,1)$$

При подстановке (74,1) в уравнение Паули (63,11) последнее преобразуется к виду

$$\left\{ \frac{1}{2m} \sum_i \hat{p}_i^2 + \frac{|e|}{2mc} (\hat{L} + 2\hat{S}) \mathcal{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_i [\mathcal{H}r_i]^2 + U \right\} \psi = E\psi, \quad (74,2)$$