

числа $l \pm \frac{1}{2}$, определяющего по формуле (16) полный момент количества движения.

В формулу для урвневй энергии атома водорода и водородоподобных ионов входит только главное квантовое число, т. е. энергия урвня не зависит от значений других квантовых чисел. Более строгое рассмотрение с учетом спина электрона и релятивистской зависимости его массы от скорости ¹⁾ приводит к появлению в выражении для энергии урвня дополнительного члена, который зависит не только от l , но и от квантового числа полного момента \vec{j} .

Так как спин электрона может быть ориентирован только параллельно или антипараллельно вектору орбитального момента, то для всех состояний электрона с $l \neq 0$ (p, d, f, \dots) полный момент принимает два значения: $j_l = l \pm \frac{1}{2}$, в результате чего каждый урвень, соответствующий этим состояниям, расщепляется на два. Урвни с $l = 0$ (s -состояния) оказываются нерасщепленными, так как для них орбитальный момент равен нулю. Описанное расщепление урвней приводит к тому, что спектральные линии атома водорода оказываются двойными, т. е. состоят из двух близко расположенных линий. Это явление, которое наблюдается при достаточной разрешающей силе приборов, получило название *тонкой структуры спектра*.

В сложных атомах возможны только определенные сочетания состояний движения отдельных электронов. В этом случае орбитальные моменты отдельных электронов складываются в полный орбитальный момент атома, который будет характеризоваться побочным квантовым числом L , принимающим ряд целочисленных значений, определяемых значениями побочных квантовых чисел отдельных электронов. Спины отдельных электронов, которые могут быть ориентированы параллельно или антипараллельно друг другу, также складываются в полный спиновый момент атома.

Энергетические состояния сложного атома (спектральные термы) зависят от полного орбитального и полного спинового моментов, причем в зависимости от взаимной ориентации орбитального и спинового моментов каждое энергетическое состояние расщепляется на ряд близко расположенных урвней, что приводит к появлению в спектрах сложных атомов тонкой структуры. Тонкая структура сложных атомов значительно сложнее, чем у атома водорода. Здесь некоторые спектральные линии состоят уже не из двух, а из нескольких компонент.

Детальное изучение спектров привело к обнаружению *сверхтонкой структуры* спектральных линий, связанной с влиянием атомного ядра на энергетические урвни атомов (§ 69), а также показало, что не все переходы электрона между энергетическими урвнями равновозможны. Правила, определяющие переходы, которые осуществяются в действительности (правила отбора), пояснены в § 67 и 68.

§ 60. Принцип Паули. Строение электронных оболочек атомов

Строение электронных оболочек атомов (объясняющее, в частности, периодичность химических свойств элементов) было раскрыто на основе фундаментального принципа квантовой физики, высказанного в 1924 г. швейцарским физиком Паули.

¹⁾ По представлениям Бора—Зоммерфельда электрон, вращаясь по эллипсу, в различных точках этого эллипса имеет неодинаковые скорости. В результате движение становится центральным движением более сложного вида, чем кеплеровский эллипс. Изменение массы электронов мало, поэтому приближенно орбиту можно считать эллипсом, но большая ось этого эллипса будет вращаться в плоскости орбиты со скоростью, зависящей от формы орбиты. Электрон успевает описать эллипс десятки тысяч раз, прежде чем большая ось повернется один раз.

Согласно *принципу Паули* электроны, входящие в состав какой-либо системы, в частности внутриатомные электроны, *не могут находиться в тождественных состояниях движения*. Иначе говоря, в любом стационарном состоянии, характеризуемом совокупностью четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s , не может находиться более одного электрона. Состояние, в котором находится электрон, называется *заполненным*. Если пользоваться представлениями теории Бора, то принцип Паули означает, что два или большее число электронов не могут двигаться по общей орбите, имея одинаковое направление спинов.

Принимая во внимание, что соответственно двум значениям спинового квантового числа $(m_s = \pm \frac{1}{2})$ возможны две различные ориентации спина электрона, принцип Паули можно сформулировать также следующим образом: в системе (в частности, в атоме) *не может быть больше двух электронов*, движение которых характеризуется одинаковыми значениями трех квантовых чисел n, l, m_l .

Поскольку магнитное квантовое число $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ принимает $2l + 1$ значений, то в сложных многоэлектронных атомах число электронов, характеризующихся одинаковыми значениями двух квантовых чисел n и l , не превышает $2(2l + 1)$. Таким образом, если атом обладает достаточно большим количеством электронов, то среди электронов, состояние движения которых характеризуется одинаковым главным квантовым числом n , не может существовать более

двух s-электронов ($l = 0$),
 шести p-электронов ($l = 1$),
 десяти d-электронов ($l = 2$),
 четырнадцать f-электронов ($l = 3$),
 восемнадцать g-электронов ($l = 4$) и т. д.

Из сказанного следует, далее, что общее число электронов в состояниях с определенным значением главного квантового числа n не может быть больше $2n^2$. Действительно, используя формулу для суммы членов арифметической прогрессии, получаем:

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

Электроны, обладающие одинаковыми n , объединяются в слои (или оболочки), т. е. *главное квантовое число характеризует слой, к которому принадлежит электрон*.

В нормальном состоянии атома все электроны определенным образом распределяются по отдельным слоям. Обычно *электронные*

слои обозначают буквами:

главное квантовое число $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$;
 буквенное обозначение слоя K, L, M, N, O, P .

Главное квантовое число $n = 1$ соответствует ближайшему к ядру K -слою. В этом слое может находиться не более двух электронов, в соответствии с двумя возможными ориентациями спинов. Главное квантовое число $n = 2$ соответствует L -слою, максимальное количество электронов в котором, как следует из сказанного выше, равно восьми ($2 \cdot 2^2$) (из них два s -электрона и шесть p -электронов). В третьем слое, т. е. в M -слое, максимально может содержаться $2 \cdot 3^2 = 18$ электронов (из них два s -электрона, шесть p -электронов и 10 d -электронов) и т. д.

Так получается распределение электронов по слоям и подгруппам, которые характеризуются определенным значением l , указанное для различных элементов в таблицах, приведенных ниже. В последнем столбце таблицы на стр. 266 даны значения *ионизационных потенциалов*, т. е. той энергии, которая необходима для отрыва и удаления в бесконечность внешнего, точнее — наименее связанного с ядром электрона. В инертных газах осуществляется ниже следующее распределение электронов по слоям и подгруппам.

Строение электронных оболочек атомов инертных газов

	K ($n = 1$)	L ($n = 2$)		M ($n = 3$)			N ($n = 4$)				O ($n = 5$)			P ($n = 6$)	
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p
Гелий	2														
Неон	2	2	6												
Аргон	2	2	6	2	6										
Криптон	2	2	6	2	6	10	2	6							
Ксенон	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			
Радон	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6

Не следует думать, что подгруппы или даже слои пространственно строго разделены. Если руководствоваться наглядными представлениями теории Бора, то следует учесть, что наряду с круговыми орбитами имеются эллиптические. Некоторые электроны, принадлежащие к какому-либо промежуточному слою и движущиеся по вытянутым эллиптическим орбитам, в некоторые моменты времени подходят к ядру ближе, чем электрон, принадлежащий к предыдущему слою и движущийся по менее вытянутой или по круговой орбите; в другие моменты времени те же электроны удаляются от ядра на расстояния, большие радиуса какой-либо круговой орбиты следующего слоя.

Распределение электронов в атомах

Z	Элемент	K (n=1)	L (n=2)		M (n=3)			N (n=4)		Ионизационный потенциал в электро-вольтах			
		s	s	p	s	p	d	s	p				
1	Водород H	1								13,539			
2	Гелий He	2								24,45			
3	Литий Li	2	1							5,39			
4	Бериллий Be	2	2							9,48			
5	Бор B	2	2	1						8,4			
6	Углерод C	2	2	2						11,217			
7	Азот N	2	2	3						14,47			
8	Кислород O	2	2	4						13,56			
9	Фтор F	2	2	5						18,6			
10	Неон Ne	2	2	6						21,5			
11	Натрий Na	Конфигурация неона			1						5,14		
12	Магний Mg				2							7,61	
13	Алюминий Al				2	1						5,96	
14	Кремний Si				2	2						7,39	
15	Фосфор P				2	3						10,3	
16	Сера S				2	4						10,31	
17	Хлор Cl				2	5						12,96	
18	Аргон Ar				2	6						15,69	
19	Калий K	Конфигурация аргона						1			4,32		
20	Кальций Ca									2			6,09
21	Скандий Sc						1			2			6,57
22	Титан Ti						2			2			6,80
23	Ванадий V						3			2			6,76
24	Хром Cr						5			1			6,74
25	Марганец Mn						5			2			7,40
26	Железо Fe						6			2			7,83
27	Кобальт Co						7			2			7,81
28	Никель Ni						8			2			7,606
29	Медь Cu						10			1			7,69
30	Цинк Zn						10			2			9,35
31	Галлий Ga						10			2	1		5,97
32	Германий Ge						10			2	2		7,85
33	Мышьяк As						10			2	3		9,4
34	Селен Se						10			2	4		9,75
35	Бром Br			10			2	5		11,80			
36	Криптон Kr			10			2	6		13,940			
Z	Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N (n=4)		O (n=5)			P (n=6) s	Ионизационный потенциал в электро-вольтах				
			d	f	s	p	d						
37	Рубидий Rb	Конфигурация криптона			1				4,16				
38	Стронций Sr				2				5,67				
39	Иттрий Y		1		2				6,5				
40	Цирконий Zr		2		2								
41	Ниобий Nb		4		1								

Продолжение таблицы

Z	Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N (n=4)		O (n=5)			P (n=6)	Ионизационный потенциал в электровольтах					
			d	f	s	p	d	s						
42	Молибден Mo	Конфигурация криптона	5		1				7,35					
43	Технеций Tc		6		1									
44	Рутений Ru		7		1				7,7					
45	Родий Rh		8		1									
46	Палладий Pd		10						8,5					
47	Серебро Ag		10		1									
48	Кадмий Cd		10		2				8,95					
49	Индий In		10		2	1								
50	Олово Sn		10		2	2			7,37					
51	Сурьма Sb		10		2	3								
52	Теллур Te		10		2	4			8,5					
53	Иод J		10		2	5								
54	Ксенон Xe		10		2	6			10,44 12,078					
55	Цезий Cs		Конфигурация криптона	10		2	6		1	3,88				
56	Барий Ba	10			2	6		2						
57	Лантан La	10			2	6	1	2	5,19					
58	Церий Ce	10		1	2	6	1	2						
59	Празеодим Pr	10		2	2	6	1	2	5,61					
60	Неодим Nd	10		3	2	6	1	2						
61	Прометий Pm	10		4	2	6	1	2	5,61					
62	Самарий Sm	10		5	2	6	1	2						
63	Европий Eu	10		6	2	6	1	2	5,61					
64	Гадолиний Gd	10		7	2	6	1	2						
65	Тербий Tb	10		8	2	6	1	2	5,61					
66	Диспрозий Dy	10		9	2	6	1	2						
67	Гольмий Ho	10		10	2	6	1	2	5,61					
68	Эрбий Er	10		11	2	6	1	2						
69	Туллий Tm	10	12	2	6	1	2	5,61						
70	Иттербий Yb	10	13	2	6	1	2							
71	Лютеций Lu	10	14	2	6	1	2	5,61						
Z	Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N (n=4)		O (n=5)				P (n=6)			Q (n=7)	Ионизационный потенциал в электровольтах	
			j		s	p	d	f	s	p	d	s		
72	Гафний Hf	Конфигурация ксенона	14						2				7,98	
73	Тантал Ta		14						2					
74	Вольфрам W		14						4					
75	Рений Re		14						5					
76	Осмий Os		14						6					
77	Иридий Ir		14						7					
78	Платина Pt		14						8					
79	Золото Au		14					10		1				8,96 9,20

Продолжение таблицы

Z	Элемент	Конфигурация внутренних слоев	N (n=4) f	O (n=5)				P (n=6)			Q (n=7)	Ионизационный потенциал в электро-вольтах	
				s	p	d	f	s	p	d	s		
80	Ртуть Hg	Конфигурация ксенона	14	Конфигурация ксенона			10		2				10,39
81	Таллий Tl		14				10		2	1			6,08
82	Свинец Pb		14				10		2	2			7,39
83	Висмут Bi		14				10		2	3			8,0
84	Полоний Po		14				10		2	4			
85	Астатин At		14				10		2	5			
86	Радон Rn		14				10		2	6			
87	Франций Fr	Конфигурация радона						2	6		1		
88	Радий Ra							2	6		2		
89	Актиний Ac							2	6	1	2		
90	Торий Th						1	2	6	1	2		
91	Протактиний Pa							2	2	6	1	2	
92	Уран U							3	2	6	1	2	
93	Нептуний Np							4	2	6	1	2	
94	Плутоний Pu							5	2	6	1	2	
95	Америций Am							6	2	6	1	2	
96	Кюрий Cm							7	2	6	1	2	
97	Беркелий Bk							8	2	6	1	2	
98	Калифорний Cf						8	2	6	2	2		

Во многих атомах внутренние электронные слои и подгруппы полностью укомплектованы, и тогда атомы соседних по порядковому номеру элементов различаются по числу электронов во внешнем, еще до конца не заполненном слое. В других случаях минимум энергии атома обеспечивается таким распределением электронов, что некоторые внутренние слои остаются еще не заполненными, несмотря на значительное заполнение последующих слоев. Такие отступления от последовательного заполнения слоев наблюдаются, как можно видеть, рассматривая таблицу, у атомов калия, кальция, рубидия, стронция и у некоторых последующих элементов. В этих элементах заполняются подгруппы внешних слоев, в то время как некоторые подгруппы внутренних слоев остаются еще не заполненными. В группе редких земель ($Z = 58 - 71$), напротив, происходит заполнение недоукомплектованной ранее внутренней подгруппы f слоя N , тогда как строение внешних слоев O и P у атомов этих элементов тождественно, чем и объясняется глубокая химическое сходство элементов редких земель. Аналогичная картина наблюдается и в строении электронных оболочек группы актинидов ($Z > 90$), к которой принадлежат и искусственно получаемые «трансурановые элементы».