

Таким образом, число N_n различных состояний, отвечающих данному значению n , дается не формулой (49.27), а вдвое больше:

$$N_n = 2n^2. \quad (50.26)$$

Это обстоятельство важно для понимания закономерностей таблицы элементов Менделеева.

§ 51. Многоэлектронные атомы и периодический закон Менделеева

Четверка квантовых чисел n , l , m и s полностью характеризует состояние одного электрона в поле атомного ядра. В многоэлектронном атоме нужно учитывать еще и взаимодействие электронов друг с другом, что необычайно усложняет задачу и делает необходимым использование различных специальных приближенных методов, которые здесь рассматриваться не будут.

Для того чтобы качественно разобраться в строении и свойствах сложных атомов, можно воспользоваться приведенным в § 49 решением одноэлектронной задачи. Кроме того, необходимо учесть весьма важный здесь принцип Паули, которым мы уже пользовались в т. II, § 21 при рассмотрении системы свободных электронов в металле.

Частицы, подчиняющиеся принципу Паули, не могут быть одновременно в одном и том же состоянии. В любой момент времени любое возможное состояние либо вакантно, либо занято одной частицей.

В применении к электронам в атоме принцип Паули утверждает: никакие два электрона в атоме не могут обладать одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел (n , l , m , s).

Рассмотрим многоэлектронный атом, заряд ядра которого равен Ze ; вокруг ядра движется Z электронов. Электроны будут занимать, в соответствии с запретом Паули, различные «орбиты». (Еще раз подчеркнем, что слово «орбиты» не следует понимать слишком буквально. Этим словом можно пользоваться для краткости речи, заменяя им слова «состояние, характеризующее квантовыми числами n , l , m и s ») Разобьем их по слоям, в соответствии со значением главного квантового числа n . Эти слои орбит, или, лучше, электронные оболочки, имеют следующие наименования:

$n = 1$	K -оболочка,	$n = 5$	O -оболочка,
$n = 2$	L - » ,	$n = 6$	P - » ,
$n = 3$	M - » ,	$n = 7$	Q - » .
$n = 4$	N - » ,		

Состояния с разными значениями l , отвечающие данному квантовому числу n , имеют обозначения, указанные в таблице.

n		$l=0$	1	2	3	4	Максимальное число электронов $2n^2$
		s	p	d	f	g	
K	1	2					2
L	2	2	6				8
M	3	2	6	10			18
N	4	2	6	10	14		32
O	5	2	6	10	14	18	50

Энергия электрона в многоэлектронном атоме определяется (в отсутствие внешнего поля) главным образом значениями n и l . Поэтому состояния атома для краткости часто отмечают двумя индексами: значением n и буквой, отвечающей значению l . Например, состояние $2p$ означает состояние с $n = 2$ и $l = 1$; $4s$ — состояние с $n = 4$ и $l = 0$ и т. д.

Таким образом,

K-слой — 2 электрона $1s$,

L- » — 2 » $2s$, 6 электронов $2p$,

M- » — 2 » $3s$, 6 » $3p$, 10 электронов $3d$

и так далее, что даст общее их число согласно (50.26).

Посмотрим теперь, как объясняются те закономерности в свойствах атомов, которые были открыты Д. И. Менделеевым. Будем исследовать изменение свойств атомов (в невозбужденном состоянии) по мере увеличения их атомного номера.

$Z = 1$. Водород. 1 электрон в $1s$ -состоянии.

$Z = 2$. Гелий. 2 электрона в $1s$ -состоянии (с противоположными спинами).

В атоме гелия единственный K-слой оказывается заполненным (см. таблицу). Атомы гелия очень устойчивы, не вступают ни в какие соединения с другими атомами гелия или другими элементами (причину этой устойчивости см. в § 54).

$Z = 3$. Литий. В K-слое лития «вакансий» для трех электронов нет. Третий электрон в невозбужденном атоме лития находится в L-слое. Этот внешний электрон движется в поле ядра, экранированного двумя электронами K-слоя, и сравнительно слабо связан с атомом *).

*) Для отрыва первого электрона атома лития необходима энергия 5,37 эв, второго — уже 75,3 эв, а третьего — 121,9 эв. Отметим также, что, поскольку все три электрона лития находятся в s -состоянии, а спины первых двух обратны, обнаруживаемый в опытах Штерна и Герлаха магнитный момент, как уже отмечалось, может быть только спиновым моментом $2s$ -электрона.

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева

Периоды	Атомный вес — средний для природной смеси изотопов по химической шкале										VII	VIII	Цифры со звездочкой — массовые числа найболее долговечных изотопов
	I	II	III	IV	V	VI	(H)	2 He					
1	1 H 1,0080										(H)	2 He 4,003	
2	3 Li 6,940	4 Be 9,013	5 B 10,82	6 C 12,011	7 N 14,008	8 O 16,0000	9 F 19,00	10 Ne 20,183					
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,98	14 Si 28,06	15 P 30,975	16 S 32,066	17 Cl 35,457	18 Ar 39,944					VIII
4	19 K 39,100	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,94			
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 98*	44 Ru 101,1	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7			
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La ¹⁾ 138,92	72 Hf 178,6	73 Ta 180,95	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,23			
7	87 Fr 223*	88 Ra 226,05	89 Ac ²⁾ 227*	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,00	84 Po 209*	85 At 210*	86 Rn 222*			
	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)	(108)	(109)	(110)		
1) Лантаниды:													
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
140,13	140,92	144,27	145*	150,43	152,0	156,9	158,93	162,46	164,94	167,2	168,94	173,94	174,99
2) Актиниды:													
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw
232,05	231*	238,07	237*	244*	243*	250*	247*	251*	254*	253?	256	>253	>253

В скобках — порядковые номера еще не синтезированных элементов

$Z = 4 \div 10$ — от бериллия до неона идет заполнение второго L -слоя, т. е. $2s$ - и $2p$ -состояний, завершающееся на неоне. Неон, как и гелий, оказывается инертным газом, а натрий с $Z = 11$, у которого имеется один электрон в M -слое (состояние $3s$), химически сходен с водородом и литием: энергия, необходимая для удаления этого единственного во внешней оболочке электрона составляет $5,09 \text{ эв}$ (следующего из L -слоя — $46,65 \text{ эв}$).

Очевидно, что при химическом взаимодействии атомов внутренние электронные оболочки, защищенные от воздействия при соприкосновениях с другими атомами, не играют заметной роли. Химические свойства атомов определяются количеством внешних электронов, входящих в состав наиболее удаленного от ядра слоя.

Аргон ($Z = 18$), имеющий в наружном M -слое восемь электронов ($3s$ и $3p$), оказывается подобным гелию и неону. Оказалось, что наружная оболочка, в которой заполнены все s - и p -состояния, весьма устойчива, и элемент, содержащий в наружной оболочке все s - и p -электроны, является химически инертным. Таковы криптон ($Z = 36$) — 8 электронов в состояниях $4s$ и $4p$, ксенон ($Z = 54$) — 8 электронов $5s$ и $5p$ и радон ($Z = 86$) — 8 электронов $6s$ и $6p$.

С аргона начинаются отступления в последовательности заполнения электронных слоев.

Следующий элемент — калий ($Z = 19$), имеет девятнадцатый электрон не в состоянии $3d$, а в $4s$. Происходит это в силу того, что энергия электрона в $4s$ -состоянии меньше, чем в $3d$. Таким образом, при десяти незаполненных d -состояниях в третьем слое начинается заполнение четвертого. Калий оказывается химически близким литию и натрию.

Точно так же за криптоном следует рубидий, у которого имеется 8 электронов в N -слое. При незаполненных 10 состояниях $4d$ и 14 состояниях $4f$ один электрон находится в состоянии $5s$.

Дальнейшие отклонения от порядка заполнения уровней можно проследить по таблице Менделеева.

Особенное затруднение для химиков представляет отклонение, связанное с достройкой $4f$ -состояний, начинающейся после элемента лантана $Z = 57$. Заполнение этих состояний идет глубоко внутри, при наличии одиннадцати внешних электронов, в том числе двух $6s$ -электронов! В результате эти элементы (всего 14, отвечающих четырнадцати f -состояниям) имеют весьма близкое строение внешней электронной оболочки, т. е. весьма близкие химические свойства. Это — «лантаниды» или «редкие земли».

Аналогичное выпадение из таблицы в результате заполнения четырнадцати $5f$ -состояний, опять-таки под одиннадцатью внешними электронами, в том числе двумя $7s$ -электронами, начинается после актиния ($Z = 89$). Это последние элементы таблицы Менде-

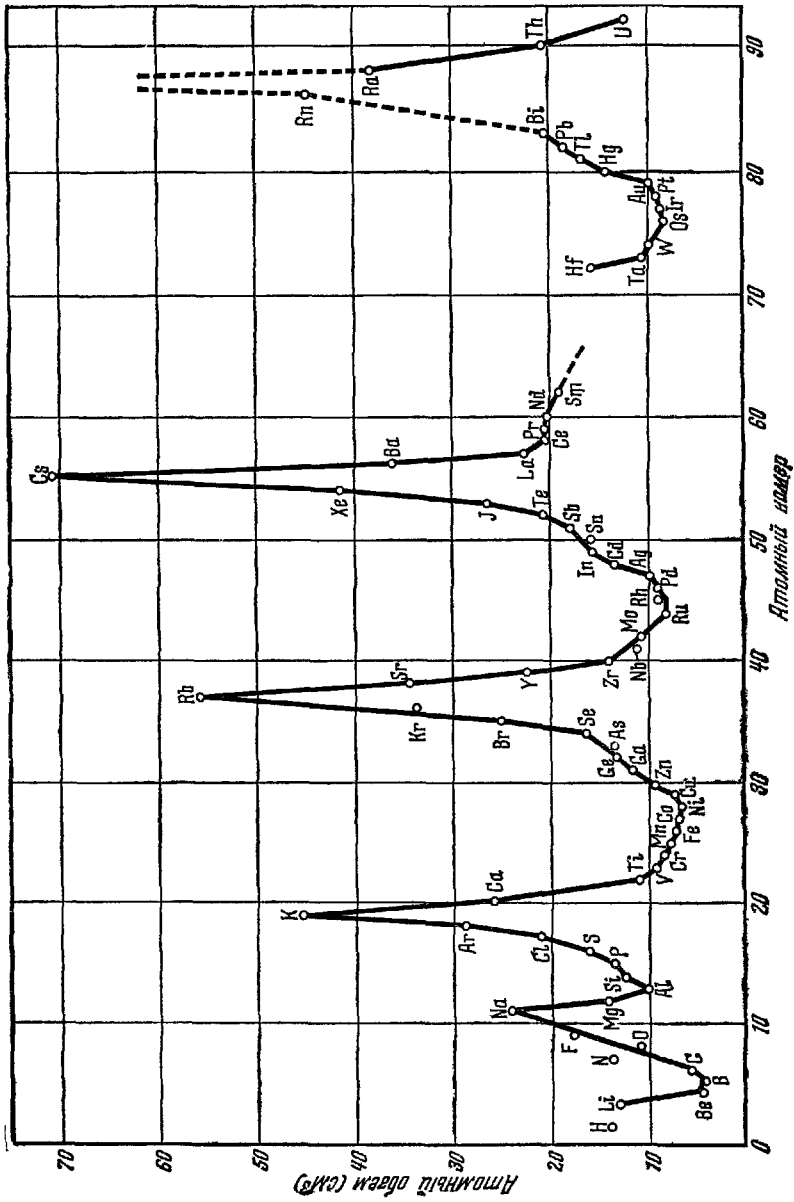


Рис 2.26.

лева, в том числе все полученные искусственно зауроновые элементы. Все они получили название актинидов.

Периодичностью обладают не только химические, но и другие свойства атомов. Ее легко заметить и для атомных объемов (рис. 2.26). Особенно велик объем атомов, содержащих всего один (легко теряемый) электрон на внешнем слое.

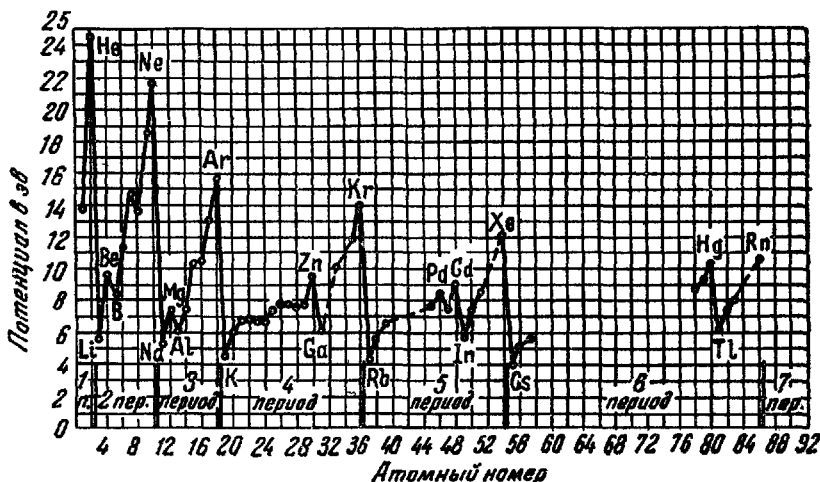


Рис 2 27

Периодически меняются и ионизационные потенциалы. На рис. 2.27 мы приводим значения первого ионизационного потенциала (т. е. энергию, необходимую для отрыва от атома одного электрона у невозбужденного атома) как функцию атомного номера. Бросается в глаза резкое возрастание ионизационного потенциала для инертных газов, обладающих наиболее устойчивой внешней электронной оболочкой.

§ 52. Спектры многоэлектронных атомов

Из сказанного ранее о спектре водорода не следует делать выводы, что любые переходы в атомах могут происходить при поглощении и излучении. В действительности в ряде случаев переход с излучением (поглощением) затруднен, в других — вовсе невозможен.

При испускании (поглощении) должны соблюдаться все законы сохранения. При расчете частот водородного спектра мы исходили лишь из закона сохранения энергии. Закон сохранения импульса