

Слой	n	l	m_l	m_s	Оболочка	Слой	n	l	m_l	m_s	Оболочка	
K	1	0	0	$\uparrow\downarrow$	$K(1s)$	N	4	0	0	$\uparrow\downarrow$	$N_1(4s)$	
L	2	0	0	$\uparrow\downarrow$	$L_1(2s)$			1	-1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$N_2(4p)$
		1	-1	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$								
			0		+1				$\uparrow\downarrow$			
M	3	0	0	$\uparrow\downarrow$	$M_1(3s)$			2	-2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$N_3(4d)$
		1	-1	0	+1				$\uparrow\downarrow$			
		2	-2	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$								
			-1		0				$\uparrow\downarrow$			
			0		+1				$\uparrow\downarrow$			
			+1	$\uparrow\downarrow$								
	+2	$\uparrow\downarrow$										
	+2	$\uparrow\downarrow$										

моментов ($L = 0$; $S = 0$). Следовательно, момент количества движения такой оболочки равен нулю ($J = 0$.) Убедимся в этом на примере $3d$ -оболочки. Спины всех десяти электронов, входящих в эту оболочку, попарно компенсируют друг друга, вследствие чего $S = 0$. Квантовое число проекции результирующего орбитального момента M_L этой оболочки на ось z имеет единственное значение $m_L = \sum m_l = 0$. Следовательно, L также равно нулю.

Таким образом, при определении L и S атома заполненные оболочки можно не принимать во внимание.

§ 77. Периодическая система элементов Менделеева

Принцип Паули дает объяснение периодической повторяемости свойств атомов. Проследим построение периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Начнем с атома с $Z = 1$, имеющего один электрон. Каждый последующий атом будем получать, увеличивая заряд ядра предыдущего атома на единицу и добавляя к нему один электрон, который мы будем

помещать в доступное ему согласно принципу Паули состояние с наименьшей энергией.

В атоме водорода имеется в основном состоянии один $1s$ электрон с произвольной ориентацией спина. Его квантовые числа: $n = 1$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm 1/2$. Соответственно основной терм водородного атома имеет вид $^2S_{1/2}$.

Если заряд ядра атома водорода увеличить на единицу и добавить к нему еще один электрон, получится атом гелия. Оба электрона в этом атоме могут находиться в K -слое, но с антипараллельной ориентацией спинов.

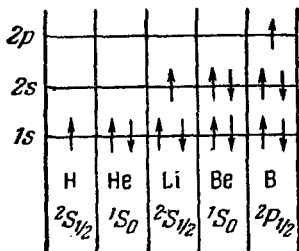


Рис. 218.

Так называемая электронная конфигурация атома может быть записана как $1s^2$ (два $1s$ -электрона). Основным термом будет 1S_0 ($L = 0$, $S = 0$, $J = 0$).

На атоме гелия заканчивается заполнение слоя K . Третий электрон атома лития может занять лишь уровень $2s$ (рис. 218). Получается электронная конфигурация $1s^2 2s$.

Основное состояние характеризуется $L = 0$, $S = 1/2$. Поэтому основным термом, как и у водорода, будет $^2S_{1/2}$. Третий электрон атома лития, занимая более высокий энергетический уровень, чем остальные два электрона, оказывается слабее, чем они, связанным с ядром атома. В результате он определяет оптические и химические свойства атома.

У четвертого элемента, бериллия, полностью заполняется оболочка $2s$. У последующих шести элементов (B, C, N, O, F и Ne) происходит заполнение электронами оболочки $2p$, в результате чего неон имеет полностью заполненные слои K (двумя электронами) и L (восемью электронами), образующие устойчивую систему, подобную системе гелия, чем обуславливаются специфические свойства инертных газов.

Процесс застройки электронных оболочек у элементов периодической системы наглядно представлен в табл. 6. Одиннадцатый элемент, натрий, имеет, кроме заполненных слоев K и L , один электрон в оболочке $3s$. Электронная конфигурация имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s$. Основным

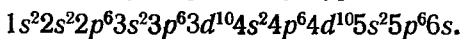
Элемент	K		L		M			N		Основной терм	Элемент	K		L		M			N		Основной терм
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	1s			2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p			
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	19 K	2	8	8	—	1	—	$2S_{1/2}$				
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	20 Ca	2	8	8	—	2	—	$1S_0$				
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	21 Sc	2	8	8	1	2	—	$2D_{3/2}$				
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—	$1S_0$	22 Ti	2	8	8	2	2	—	$3F_2$				
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	23 V	2	8	8	3	2	—	$4F_{3/2}$				
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—	$3P_0$	24 Cr	2	8	8	5	1	—	$7S_3$				
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	25 Mn	2	8	8	5	2	—	$6S_{5/2}$				
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—	$3P_2$	26 Fe	2	8	8	6	2	—	$5D_4$				
9 F	2	2	5	—	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	27 Co	2	8	8	7	2	—	$4F_{3/2}$				
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—	$1S_0$	28 Ni	2	8	8	8	2	—	$3F_4$				
11 Na	2	8	1	—	—	—	—	—	$2S_{1/2}$	29 Cu	2	8	8	10	1	—	$2S_{1/2}$				
12 Mg	2	8	2	—	—	—	—	—	$1S_0$	30 Zn	2	8	8	10	2	—	$1S_0$				
13 Al	2	8	2	1	—	—	—	—	$2P_{1/2}$	31 Ga	2	8	8	10	2	1	$2P_{1/2}$				
14 Si	2	8	2	2	—	—	—	—	$3P_0$	32 Ge	2	8	8	10	2	2	$3P_0$				
15 P	2	8	2	3	—	—	—	—	$4S_{3/2}$	33 As	2	8	8	10	2	3	$4S_{3/2}$				
16 S	2	8	2	4	—	—	—	—	$3P_2$	34 Se	2	8	8	10	2	4	$3P_2$				
17 Cl	2	8	2	5	—	—	—	—	$2P_{3/2}$	35 Br	2	8	8	10	2	5	$2P_{3/2}$				
18 Ar	2	8	2	6	—	—	—	—	$1S_0$	36 Kr	2	8	8	10	2	6	$1S_0$				

Элемент	K	L	M	N			O			P	Основной терм	Элемент	K	L	M	N			O			P	Основной терм
				4s 4p	4d	4f	5s	5p	5d							6s	6s	6s	6s	6s	6s		
37 Rb	2	8	18	8	—	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	55 Cs	2	8	18	18	—	8	—	1	$2S_{1/2}$		
38 Sr	2	8	18	8	—	—	2	—	—	—	$1S_0$	56 Ba	2	8	18	18	—	8	—	2	$1S_0$		
39 Y	2	8	18	8	1	—	2	—	—	—	$2D_{3/2}$	57 La	2	8	18	18	—	8	1	2	$2D_{3/2}$		
40 Zr	2	8	18	8	2	—	2	—	—	—	$3F_2$	58 Ce	2	8	18	18	2	8	—	2	$3H_4$		
41 Nb	2	8	18	8	4	—	1	—	—	—	$6D_{1/2}$	59 Pr	2	8	18	18	3	8	—	2	$4I_{9/2}$		
42 Mo	2	8	18	8	5	—	1	—	—	—	$7S_3$	60 Nd	2	8	18	18	4	8	—	2	$5I_4$		
43 Tc	2	8	18	8	5	—	2	—	—	—	$6S_{3/2}$	61 Pm	2	8	18	18	5	8	—	2	$6H_{5/2}$		
44 Ru	2	8	18	8	7	—	1	—	—	—	$5F_5$	62 Sm	2	8	18	18	6	8	—	2	$7F_0$		
45 Rh	2	8	18	8	8	—	1	—	—	—	$4F_{9/2}$	63 Eu	2	8	18	18	7	8	—	2	$8S_{7/2}$		
46 Pd	2	8	18	8	10	—	—	—	—	—	$1S_0$												
47 Ag	2	8	18	18	—	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	64 Gd	2	8	18	18	7	8	1	2	$9D_2$		
48 Cd	2	8	18	18	—	—	2	—	—	—	$1S_0$	65 Tb	2	8	18	18	8	8	1	2	$8H_{17/2}$		
49 In	2	8	18	18	—	—	2	1	—	—	$2P_{1/2}$	66 Dy	2	8	18	18	10	8	—	2	$5I_8$		
50 Sn	2	8	18	18	—	—	2	2	—	—	$3P_0$	67 Ho	2	8	18	18	11	8	—	2	$4I_{15/2}$		
51 Sb	2	8	18	18	—	—	2	3	—	—	$4S_{3/2}$	68 Er	2	8	18	18	12	8	—	2	$3H_6$		
52 Te	2	8	18	18	—	—	2	4	—	—	$3P_{3/2}$	69 Tu	2	8	18	18	13	8	—	2	$2F_{7/2}$		
53 J	2	8	18	18	—	—	2	5	—	—	$2P_{3/2}$	70 Yb	2	8	18	18	14	8	—	2	$1S_0$		
54 Xe	2	8	18	18	—	—	2	6	—	—	$1S_0$	71 Lu	2	8	18	18	14	8	1	2	$2D_{3/2}$		

Элемент	K	L	M	N	O			P			Q	Основ- ной терм	Элемент	K	L	M	N	O			P			Q	Основ- ной терм
					5s 5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s							5p 5s	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
72 Hf	2	8	18	32	8	2	—	2	—	—	—	8F_2	87 Fr	2	8	18	32	18	—	8	—	1	$^2S_{1/2}$		
73 Ta	2	8	18	32	8	3	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	88 Ra	2	8	18	32	18	—	8	—	2	1S_0		
74 W	2	8	18	32	8	4	—	2	—	—	—	5D_0	89 Ac	2	8	18	32	18	—	8	1	2	$^2D_{3/2}$		
75 Re	2	8	18	32	8	5	—	2	—	—	—	$^6S_{5/2}$	90 Th	2	8	18	32	18	—	8	2	2	3F_2		
76 Os	2	8	18	32	8	7	—	1	—	—	—	5D_4	91 Pa	2	8	18	32	18	2	8	1	2	$^4K_{11/2}$		
77 Ir	2	8	18	32	8	7	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	92 U	2	8	18	32	18	3	8	1	2	5L_6		
78 Pt	2	8	18	32	8	9	—	1	—	—	—	3D_3	93 Np	2	8	18	32	18	4	8	1	2	$^6L_{11/2}$		
79 Au	2	8	18	32	8	10	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	94 Pu	2	8	18	32	18	6	8	—	2	7F_0		
80 Hg	2	8	18	32	18	—	2	—	—	—	—	1S_0	95 Am	2	8	18	32	18	7	8	—	2	$^8S_{7/2}$		
81 Tl	2	8	18	32	18	—	2	1	—	—	—	$^2P_{1/2}$	96 Cm	2	8	18	32	18	7	8	1	2	9D_2		
82 Pb	2	8	18	32	18	—	2	2	—	—	—	3P_0	97 Bk	2	8	18	32	18	8	8	1	2	$^8H_{17/2}$		
83 Bi	2	8	18	32	18	—	2	3	—	—	—	$^4S_{3/2}$	98 Cf	2	8	18	32	18	10	8	—	2	5I_8		
84 Po	2	8	18	32	18	—	2	4	—	—	—	3P_2	99 Es	2	8	18	32	18	11	8	—	2	$^4I_{15/2}$		
85 At	2	8	18	32	18	—	2	5	—	—	—	$^2P_{3/2}$	100 Fm	2	8	18	32	18	12	8	—	2	3H_5		
86 Rn	2	8	18	32	18	—	2	6	—	—	—	1S_0	101 Md	2	8	18	32	18	13	8	—	2	$^2F_{7/2}$		
													102 (No)	2	8	18	32	18	14	8	—	2	1S_0		
													103 Lw	2	8	18	32	18	14	8	1	2	$^2D_{3/2}$		
													104 Ku	2	8	18	32	18	14	8	2	2	3F_2		

термом будет ${}^2S_{1/2}$. Электрон $3s$ связан с ядром слабее других и является валентным или оптическим электроном. В связи с этим химические и оптические свойства натрия подобны свойствам лития.

Основное состояние оптического электрона в атоме натрия характеризуется значением $n = 3$. Этим и объясняется то обстоятельство, что на схеме уровней атома натрия (см. рис. 204) основной уровень помечен цифрой 3. Попутно отметим, что атом цезия имеет в основном состоянии электронную конфигурацию



Следовательно, его оптический электрон имеет в основном состоянии $n = 6$. В соответствии с этим помечены уровни на рис. 205.

У следующих за натрием элементов нормально заполняются оболочки $3s$ и $3p$. Оболочка $3d$ при данной общей конфигурации оказывается энергетически выше оболочки $4s$, в связи с чем при незавершенном в целом заполнении слоя M начинается заполнение слоя N . Оболочка $4p$ лежит уже выше, чем $3d$, так что после $4s$ заполняется оболочка $3d$.

С аналогичными отступлениями от обычной последовательности, повторяющимися время от времени, осуществляется застройка электронных уровней всех атомов. При этом периодически повторяются сходные электронные конфигурации (например, $1s$, $2s$, $3s$ и т. д.) сверх полностью заполненных оболочек или слоев, чем обуславливается периодическая повторяемость химических и оптических свойств атомов.

Как видно из табл. 6, заполнение оболочки $4f$, которая может содержать 14 электронов, начинается лишь после того, как полностью заполняются оболочки $5s$, $5p$ и $6s$. Квантовомеханический расчет показывает, что в d - и особенно в f -состоянии электрон находится гораздо ближе к ядру, чем в s - и p -состояниях. Следовательно, $4f$ -электроны располагаются во внутренних областях атома. Поэтому у элементов с номера 58 по 71, называемых редкими землями или лантанидами, внешняя оболочка ($6s^2$) оказывается одинаковой. В связи с этим лантаниды весьма близки по своим химическим свойствам, которые определяются внешними (валентными) электронами. Аналогичную группу химически родственных элементов

образуют актиниды (атомные номера с 90 по 103), у которых заполняется $5f$ -оболочка при неизменной внешней оболочке $7s^2$.

Изложенные в § 74 правила сложения моментов позволяют вычислить значения квантовых чисел L , S и J , возможные при заданной электронной конфигурации. Так, например, при конфигурации np^2 (два электрона с главным квантовым числом n и $l = 1$) возможными значениями L будут 0, 1, 2 ($l_1 = 1, l_2 = 1$), а квантовое число S может иметь значения 0 и 1 ($s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$). В соответствии с этим, казалось бы, при конфигурации np^2 возможны термы: $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$. Однако при установлении вида термов, возможных при данной конфигурации эквивалентных электронов (т. е. электронов с одинаковыми n и l), необходимо считаться с принципом Паули — для эквивалентных электронов возможны лишь такие термы, для которых значения хотя бы одного квантового числа (m_l или m_s) обоих электронов не совпадают¹⁾. Этому требованию, очевидно, не удовлетворяет, например, терм 3D . Действительно, $L = 2$ означает, что орбитальные моменты электронов «параллельны», следовательно, значения m_l у этих электронов будут совпадать. Аналогично $S = 1$ означает, что спины электронов также «параллельны», вследствие чего совпадают и значения m_s . В итоге все четыре квантовых числа (n, l, m_l и m_s) у обоих электронов оказываются одинаковыми, что противоречит принципу Паули. Таким образом, терм 3D в системе из двух эквивалентных электронов реализоваться не может.

Чтобы установить возможные термы, согласующиеся с принципом Паули, используют следующий прием: в столбцах таблицы, помеченных значениями m_l отдельно взятого электрона, проставляют в виде стрелок значения m_s (стрелка вверх означает $m_s = +1/2$, стрелка вниз — $m_s = -1/2$ (см. табл. 7, составленную для двух эквивалентных p -электронов)). В таблице содержатся все допустимые принципом Паули сочетания значений m_l и m_s обоих электронов. В тех случаях, когда обе стрелки попадают в один столбец (это означает, что m_l обоих электронов одинаково), они направлены в противоположные

¹⁾ Для неэквивалентных электронов, т. е. электронов, отличающихся либо n , либо l , либо и тем и другим, это требование отпадает.

Таблица 7

m_l			$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$	
+1	0	-1			
↑↓			+2	0	A
↑↑	↑		+1	+1	B
↑↑	↓		+1	0	A
↓↓	↑		+1	0	B
↓↓	↓		+1	-1	B
↑↑		↑	0	+1	B
↑↑		↓	0	0	A
↓↓		↑	0	0	B
↓↓		↓	0	-1	B
	↑↓		0	0	C
	↑↑	↑	-1	+1	B
	↑↑	↓	-1	0	A
	↓↓	↑	-1	0	B
	↓↓	↓	-1	-1	B
		↑↓	-2	0	A

стороны (m_s должны быть разными). В следующих столбцах таблицы проставлены соответствующие данному сочетанию значения квантовых чисел M_L и M_S , равные алгебраической сумме чисел m_l и m_s . Совокупность допустимых значений M_L и M_S позволяет установить допустимые сочетания значений L и S . Одна из таких совокупностей, помеченная буквой *A* в последнем столбце таблицы, соответствует сочетанию $L = 2$, $S = 0$, т. е. терму 1D , вторая совокупность, помеченная буквой *B*, соответствует $L = 1$, $S = 1$, т. е. терму 3P и, наконец, совокупность, помеченная буквой *C*, соответствует $L = 0$, $S = 0$, т. е. терму 1S . Таким образом, из указанных выше шести формально возможных термов не противоречат принципу Паули только три: 1S , 3P , 1D , причем терм 3P является триплетом — он подразделяется на компоненты: 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 . Возникает вопрос, какой из этих термов соответствует основному состоянию, т. е. состоянию с наименьшей энергией. Ответ на этот вопрос дают два эмпирических правила Хунда.

1. Из термов, даваемых эквивалентными электронами, наименьшей энергии соответствует терм с наиболь-

шим возможным значением S (т. е. терм с наибольшей мультиплетностью) и с наибольшим возможным при таком S значением L .

2. Мультиплеты, образованные эквивалентными электронами, являются правильными (это значит, что с увеличением J возрастает энергия состояния), если заполнено не более половины оболочки, и обращенными (с увеличением J энергия убывает), если заполнено больше половины оболочки.

Из второго правила Хунда следует, что в случае, когда заполнено не более половины оболочки, наименьшей энергией обладает компонента мультиплета с $J = |L - S|$, в противном случае — компонента с $J = L + S$.

В рассмотренном нами примере двух p -электронов наименьшей энергией обладает терм 3P (у него наибольшее S), а из трех его компонент наименьшей энергией обладает 3P_0 , так как оболочка заполнена только на одну треть (в p -оболочке может находиться 6 электронов).

Отметим, что результирующие моменты заполненных оболочек равны нулю. Поэтому при определении с помощью правила Хунда основного термина атома следует рассматривать только незаполненную оболочку. Конфигурацией np^2 сверх заполненных оболочек обладают углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn) и свинец (Pb). У всех этих элементов основным является терм 3P_0 (см. табл. 6).

§ 78. Рентгеновские спектры

Оптические спектры возникают при переходах слабее всего связанного с ядром оптического электрона из возбужденного состояния в основное. Возбуждение атомов может происходить за счет соударений между атомами, соударений атомов с электронами или за счет поглощения фотонов.

При поглощении атомом порции энергии, достаточной для вырывания (или возбуждения) одного из внутренних электронов, испускается характерное рентгеновское излучение. Соответствующая порция энергии может быть сообщена атому за счет удара достаточно быстрым электроном или поглощения рентгеновского фотона.