

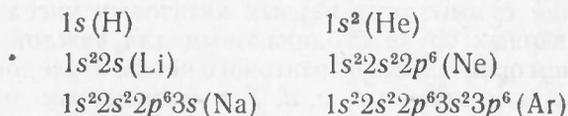
В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ

$(n + l)$ -ГРУППЫ В ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ЗАПОЛНЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОНФИГУРАЦИЙ АТОМОВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 19 VII 1951)

Строение электронной сферы атомов принято описывать как последовательность оболочек K, L, M, N и т. д., характеризующихся главным квантовым числом n , а в пределах оболочки — как последовательность подгрупп уровней s, p, d, f , каждой из которых соответствует определенная величина орбитального (побочного) квантового числа l , принимающего целочисленные значения от $l = 0$ до $l = n - 1$. В обычных символах электронные конфигурации оболочек K, L, M, N и максимальное число электронов по уровням s, p, d, f описываются как: $1s^2$ (оболочка K), $2s^2 2p^6$ (оболочка L), $3s^2 3p^6 3d^{10}$ (оболочка M), $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ (оболочка N) и т. д.

Заполнение уровней с возрастанием числа электронов в атоме происходит в таком порядке, что сначала заполняются уровни оболочки K , затем L и часть уровней оболочки M . Эта очередность заполнения оболочек соответствует электронным конфигурациям нейтральных атомов у элементов первых периодов системы Д. И. Менделеева:



В дальнейшем, как известно, этот порядок нарушается, ибо уровень $4s$ оболочки N начинает заполняться ранее уровнем $3d$ оболочки M , уровень $5s$ заполняется раньше $4d$, а уровни $4f$ оболочки N начинают заполняться после уровней $5s$ и $5p$ оболочки O и $6s$ оболочки P .

Многочисленные нарушения в последовательности заполнения уровней оболочек K, L, M, N, O и т. д. осложняют описание системы электронных конфигураций атомов, лишая ее наглядности и простоты (¹⁻⁴). Между тем изучение фактической последовательности заполнения электронных уровней показывает, что в основе ее лежит строгая закономерность, которую удобно формулировать, если воспользоваться группировкой квантовых уровней по величине суммы главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел. Этот новый принцип группировки позволяет построить рациональную систему электронных уровней атомов, четко отражающую действительную закономерность их последовательного заполнения с увеличением атомного номера элемента, которая состоит в следующем.

Заполнение электронных уровней атомов с увеличением атомного номера элемента происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы $(n + l)$ двух квантовых чисел — главного (n) и орбитального (l) — к группам уровней с большим значением этой суммы, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы

уровней от подгрупп с меньшим значением главного квантового числа n и большим значением l к подгруппам уровней с большим значением n и меньшим l . Заполнение уровней $(n+l)$ -групп завершается s -электронами, после чего происходит переход к заполнению уровней следующей $(n+l)$ -группы.

Характерной особенностью $(n+l)$ -групп уровней является их парность. Две смежных $(n+l)$ -группы, одна из которых имеет нечетное значение $n+l$, а вторая — четное, состоят из одинакового числа аналогичных подгрупп и уровней. Причина этого состоит в ограничении возможных значений орбитального квантового числа l , которое не может быть большим, чем $n-1$, и может принимать только целочисленные значения. По первому условию:

$$l \leq n-1 \quad \text{или} \quad l \leq \frac{(n+l)-1}{2}.$$

Если сумма $(n+l)$ — число нечетное, то $\left(\frac{(n+l)-1}{2}\right)$ — целое число, которое и представляет собой максимальное значение l в соответствующей $(n+l)$ -группе. Если же $(n+l)$ — число четное, то $\left(\frac{(n+l)-1}{2}\right)$ оказывается полуцелым числом и, следовательно, максимальное значение l в соответствующей $(n+l)$ -группе не может быть точно равным $\left(\frac{(n+l)-1}{2}\right)$, а должно быть на $1/2$ меньше этой величины. Поэтому при переходе от нечетной $(n+l)$ -группы уровней к следующей за ней четной максимальное значение l остается тем же самым, а новое максимальное значение l (на единицу больше предыдущего) появляется только после заполнения каждой четной $(n+l)$ -группы уровней и перехода к заполнению смежной с ней нечетной группы.

Таким образом, при группировке квантовых уровней электрона в атоме по величине суммы двух первых квантовых чисел $(n+l)$ получается система парных групп с одинаковым для каждой пары максимальным значением орбитального квантового числа, а следовательно, и с одинаковым числом подгрупп s, p, d, f и одинаковым максимальным числом электронов в группе, которое определяется разными формулами для нечетных и четных значений $n+l$, составляя $1/2 (n+l)^2$ в группах с четным значением $(n+l)$ и $1/2 (n+l+1)^2$ в группах с нечетным значением суммы $(n+l)$. Этой особенностью совокупность $(n+l)$ -групп уровней кардинально отличается от системы оболочек K, L, M, N и т. д., так как в соответствующих этим оболочкам группах уровней имеет место непрерывное возрастание максимального значения l и числа подгрупп при переходе от одной оболочки к другой.

В табл. 1 показана система $(n+l)$ -групп уровней в обычных символах с указанием главного квантового числа n , символа подгруппы (s, p, d, f) и максимального числа электронов в подгруппах. Под-

Таблица 1

Общая последовательность заполнения электронных уровней атомов

						4 f^4	5 f^4	$l=3$
				3 d^5	4 d^5	5 d^5	6 d^5	$l=2$
		2 p^6	3 p^6	4 p^6	5 p^6	6 p^6	...	$l=1$
	1 s^2	2 s^2	3 s^2	4 s^2	5 s^2	6 s^2	7 s^2	$l=0$
$n+l=$	1	2	3	4	5	6	7	8

группы *s*, *p*, *d*, *f* расположены в этой таблице соответственно приведенному выше правилу их последовательного заполнения.

Чтение схемы табл. 1 сверху вниз по столбцам, начиная с левого, дает общую последовательность заполнения электронных конфигураций: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ и т. д. Каждый столбец этой схемы, как и каждая ее строка построены в строгом и легко поддающемся запоминанию порядке. В пределах каждого столбца сумма главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) остается постоянной, а переход от одного столбца к другому происходит после заполнения соответствующего *s*-уровня, причем сумма $n + l$ нового уровня при таком переходе возрастает на единицу. В этом легко убедиться, если принять во внимание, что орбитальное квантовое число (*l*) *s*-, *p*-, *d*-, *f*-конфигураций равно, соответственно, 0, 1, 2, 3.

Таблица 2

Последовательность заполнения электронных уровней атомов

Общая схема последовательности заполнения уровней								Число электронов на уровнях, заполнение которых происходит в соответствующем ряду (и на других, не сплошь занятых уровнях). В скобках показано число неспаренных электронов						
<i>l</i> = 3							4 <i>f</i>	5 <i>f</i>	нормальные конфигурации	случаи частичных отступлений от общей схемы				
<i>l</i> = 2							3 <i>d</i>	4 <i>d</i>			5 <i>d</i>	6 <i>d</i>		
<i>l</i> = 1	2 <i>p</i>		3 <i>p</i>	4 <i>p</i>	5 <i>p</i>	6 <i>p</i>						
<i>l</i> = 0	1 <i>s</i>	2 <i>s</i>	3 <i>s</i>	4 <i>s</i>	5 <i>s</i>	6 <i>s</i>	7 <i>s</i>	..						
									(*)	(**)				
<i>l</i> = 3							*La Ce Pr Nd Pm Sm Eu *Gd Tb Dy Ho Er Tu Yb	*Ac **Th *Pa *U *Np *Pu Am *Cm Bk Cf	f^2 (2) f^3 (3) f^4 (4) f^5 (5) f^6 (6) f^7 (7) f^8 (5) f^{10} (4) f^{11} (3) f^{12} (2) f^{13} (1) f^{14} (0)	$f^0 d^1$ (1) $f^2 d^1$ (3) $f^3 d^1$ (4) $f^4 d^1$ (5) $f^5 d^1$ (6) $f^6 d^1$ (7) $f^7 d^1$ (8)	$f^0 d^2$ (2)			
<i>l</i> = 2							Sc Ti V *Cr Mn Fe Co Ni *Cu Zn	Y *Nb *Mo Tc *Ru *Rh **Pd *Ag Cd	Lu Hf Ta W Re Os *Ir *Pt *Au Hg	d^1 (1) d^2 (2) d^3 (3) d^4 (4) d^5 (5) d^6 (4) d^7 (3) d^8 (2) d^{10} (0)	$s^1 d^1$ (5) $s^1 d^5$ (6) $s^1 d^7$ (4) $s^1 d^8$ (3) $s^1 d^9$ (2) $s^1 d^{10}$ (1)	$s^0 d^9$ (1) $s^0 d^{10}$ (0)		
<i>l</i> = 1							B C N O F Ne	Al Si P S Cl Ar	Ga Ge As Se Br Kr	In Sn Sb Te I Xe	Tl Pb Bi Po At Em	p^1 (1) p^2 (2) p^3 (3) p^4 (2) p^5 (1) p^6 (0)		
<i>l</i> = 0	H He	Li Be	Na Mg	K Ca	Rb Sr	Cs Ba	Fr Ra	..	s^1 (1) s^2 (0)					
$n + l =$	1	2	3	4	5	6	7	8						

В табл. 2 дана схема электронных конфигураций атомов в соответствии с общей закономерностью последовательного заполнения уровней по мере увеличения атомного номера элемента. В этой таблице отмечены также случаи отступления от общего порядка заполнения уровней, которые связаны с перегруппировкой электронов между d - и s -уровнями (как, например, достройка до d^5 у Cr и до d^{10} у Cu за счет одного s -электрона или достройка до d^{10} у Pd за счет двух s -электронов) и аналогичной же перегруппировкой между d - и f -уровнями (как, например, d^1 вместо f^1 у La и Ac или d^2 вместо f^2 у Th). Эти небольшие отступления от совершенно строгой последовательности не нарушают общей стройности схемы, на которой они легко могут быть обозначены.

Следует отметить далеко идущую аналогию между периодической системой элементов и системой $(n + l)$ -групп уровней, ибо в периодической системе также имеет место последовательность пар четных и нечетных периодов с одинаковым числом составляющих период элементов, которое совпадает с максимальным числом электронов в $(n + l)$ -группах уровней (2, 8, 8, 18, 18, 32). Вместе с тем из сопоставления табл. 2 с периодической системой элементов видно, что между границами заполнения $(n + l)$ -групп и границами периодов системы Менделеева нет полного совпадения. Наиболее устойчивые конфигурации, образующиеся при заполнении уровней p^6 , не занимают крайнего положения в $(n + l)$ -группах, хотя они и завершают периоды системы элементов. В то же время табл. 2 отчетливо демонстрирует связь между местом элемента в периодической системе и конфигурацией электронной оболочки атомов. В общем, периоды системы элементов начинаются в каждой $(n + l)$ -группе с заполнения s -уровней и заканчиваются в следующей $(n + l)$ -группе заполнением p -уровней. Но так как вторая $(n + l)$ -группа еще не имеет p -уровней, то первый период и начинается и заканчивается в одной $(n + l)$ -группе. Поэтому пары аналогичных периодов в системе Менделеева начинаются не с первого, а со второго периода и далее с каждого нового четного (по порядку) периода. Из этого правила, как и непосредственно из схемы табл. 1 и 2, следует, что нечетный период, начинающийся с франция, должен был бы быть аналогичен предшествующему периоду, начинающемуся с цезия. Этот вывод находится в соответствии с данными о конфигурациях трансурановых элементов и группы актинидов вообще, так как прежнее представление ⁽²⁾ о заполнении уровней $6d^3$ у протактиния и $6d^4$ (или $6d^5$) у урана было пересмотрено ⁽⁵⁾ в пользу конфигурации 5f.

Схемы типа приведенных в табл. 1 и 2 могут быть рекомендованы в качестве дополнения к периодической системе элементов, классическая форма которой наилучшим образом отражает и конкретизирует общую идею периодического закона. Сопоставление же табл. 2 с системой Менделеева наглядным образом демонстрирует связь между периодической системой химических элементов и электронными конфигурациями атомов не только в начале этой системы, но и на всем ее протяжении.

Поступило
10 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. В. Шпольский, Атомная физика, 2, 1950, стр. 260. ² Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 36. ³ Химия изотопов, Сборн. № 1, ИЛ, 1948, приложение. ⁴ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М. — Л., 1950, стр. 184. ⁵ W. Meggers, Science, 105, 514 (1947).