

В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ

ОБ ЭЛЕКТРОННЫХ ГРУППАХ В АТОМАХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 X 1951)

В работе (1) было показано, что группировка квантовых уровней по величине суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) позволяет дать простое определение закономерности последовательного заполнения электронных уровней в атомах с увеличением атомного номера элемента. В настоящей работе вопрос о группировке квантовых уровней рассматривается в связи с определением электронной группы, образующей внешне замкнутую конфигурацию в электронной оболочке атомов.

В атомной физике электронная группа (оболочка, слой) определяется обычно как совокупность электронов, занимающих уровни с одинаковым главным квантовым числом. Это представление об электронной группе оправдывается энергетическими соотношениями для электронов, занимающих в многоэлектронном атоме наиболее глубокие уровни, но далеко не всегда соответствует тем совокупностям электронов, которые образуют замкнутые конфигурации в периферической части электронной оболочки многоэлектронных атомов. Так, известны лишь два случая, когда завершение построения электронной группы в том смысле, который ствечает приведенному выше определению, т. е. заполнению всех уровней с одним значением главного квантового числа, дает действительно замкнутую электронную конфигурацию благородного газа. Первый из них относится к гелию, два электрона которого образуют конфигурацию $1s^2$ (оболочка, K , $n = 1$), и второй — к неону, у которого заканчивается заполнение группы уровней $2s^2 2p^6$ (оболочка L , $n = 2$). Электронные же конфигурации других четырех благородных газов не соответствуют окончанию заполнения какой-либо n -группы уровней с определенным значением главного квантового числа, хотя химические свойства благородных газов указывают на то, что в действительности все они, а не только гелий и неон, имеют замкнутые электронные оболочки. Эта замкнутость сказывается, как известно, не только на свойствах самих благородных газов, но и на свойствах галоидов, щелочных и других элементов, образующих ионы с теми же устойчивыми конфигурациями электронных оболочек.

С другой стороны, элементы, у которых заканчивается заполнение n -групп уровней со значением главного квантового числа, равным 3 или 4, не обнаруживают признаков того, что совокупность электронов, занимающих все уровни такой группы, образует в какой-то мере обособленную оболочку. Так например, медь, нейтральные атомы которой в основном состоянии имеют полностью занятыми все уровни с главным квантовым числом 3 и, кроме того, один $4s$ -электрон ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$), легко образует соединения (двухвалентной меди и комплексные) с участием в связях не только $4s$ -, но и $3d$ -электронов. Точно так же не обнаруживает признаков замкнутости и электронная группа $4s^2$

$4p^6 4d^{10} 4f^{14}$, построение которой заканчивается в ряду редкоземельных элементов у иттербия, так как в образовании ионов трехвалентного иттербия участвуют электроны $6s$ и $4p$.

Об отсутствии обособленности электронной группы, представляющей совокупность электронов, занимающих, s -, p - и d -уровни с главным квантовым числом 3, говорят и такие факты, как образование гибридных связывающих орбит, например, типа d^2sp^3 у железа и смежных с ним по положению в периодической системе элементов. Если придерживаться приращенного выше определения электронной группы, то приходится допустить, что в связях подобного типа участвуют электроны не только разных подгрупп, но и двух разных электронных групп (оболочек, слоев) одного и того же атома. Аналогичные примеры можно привести и для других случаев образования связей с участием d - и f -электронов.

Таким образом, существует явное противоречие между представлением об электронной группе как о совокупности электронов, образующих в какой-то степени обособленную, замкнутую конфигурацию, и определением электронной группы как совокупности электронов, занимающих уровни с одинаковым главным квантовым числом. Это противоречие находится в тесной связи с аномалиями в очередности заполнения n -групп квантовых уровней, т. е. с отступлениями от нормального (с точки зрения классической схемы) порядка последовательного, с увеличением атомного номера элемента, заполнения оболочек K, L, M, N, O, P, Q , распространяющимися на большую часть периодической системы от калия до трансурановых элементов. Однако в данном случае вернее было бы говорить не об аномалиях в очередности заполнения уровней, а о неправильности приложения к многоэлектронным атомам принципа группировки уровней по главному квантовому числу, вытекающего из рассмотрения одноэлектронной системы и не отражающего той специфики энергетических соотношений между квантовыми уровнями многоэлектронных атомов, которая особенно характерна для периферических электронов.

Применение новой группировки квантовых уровней, основанной на объединении в одну группу уровней с одинаковым значением суммы главного и орбитального квантовых чисел (¹), дает систему групп и подгрупп, определенный порядок последовательного заполнения которых осуществляется в действительности почти без каких-либо отступлений на всем протяжении периодической системы. Закономерность общей последовательности заполнения электронных конфигураций атомов в соответствии с этой группировкой отчетливо демонстрируется табл. 1. В таблицу включены 16 элементов от гелия до радия, электронные конфигурации которых не имеют несполна занятых подгрупп уровней. Для сравнения в табл. 2 распределение электронов в атомах тех же элементов показано в общепринятой системе n -групп, т. е. при группировке уровней по главному квантовому числу.

Из сравнения этих двух таблиц видно, как общая строгая закономерность последовательного заполнения уровней с увеличением атомного номера элемента, отчетливо выявляющаяся в системе $(n + l)$ -групп (табл. 1), превращается в ряд «аномальных» чередований в системе n -групп уровней (табл. 2).

Но нахождение группировки квантовых уровней, позволяющей правильно отразить последовательность их заполнения с увеличением атомного номера элемента, само по себе еще не дает ответа на вопрос о строении электронной оболочки атомов, хотя эти два вопроса и находятся между собой в тесной связи. Следует вообще признать, что основным критерием для суждения о существовании в атомах тех или других обособленных электронных групп и замкнутых электронных конфигураций должны быть не формальные признаки, обусловленные той или другой классификацией квантовых уровней, а те фактические закономерности

Таблица 1

Распределение электронов в атомах. Группировка
квантовых уровней по сумме главного и
орбитального квантовых чисел ($n+l$)

Элементы	$n+l=1$	$n+l=2$	$n+l=3$	$n+l=4$	$n+l=5$	$n+l=6$	$n+l=7$
	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>p s</i>	<i>p s</i>	<i>d p s</i>	<i>d p s</i>	<i>f d p s</i>
He . . .	2						
Be . . .	2	2					
Ne . . .	2	2	6				
Mg . . .	2	2	6 2				
Ar . . .	2	2	6 2	6			
Ca . . .	2	2	6 2	6 2			
Zn . . .	2	2	6 2	6 2	10		
Kr . . .	2	2	6 2	6 2	10 6		
Sr . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2		
Cd . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10	
Xe . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6	
Ba . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	
Yb . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14
Hg . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 10
Em . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 10 6
Ra . . .	2	2	6 2	6 2	10 6 2	10 6 2	14 10 6 2

Примечание. Жирным шрифтом показано заполнение совокупности уровней, завершающееся в каждом периоде образованием замкнутой конфигурации благородного газа.

Таблица 2

Распределение электронов в атомах. Группировка
квантовых уровней по величине главного квантового
числа

Элементы	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$
	<i>s</i>	<i>s p</i>	<i>s p d</i>	<i>s p d f</i>	<i>s p d f g</i>	<i>s p d f g h</i>	<i>s</i>
He . . .	2						
Be . . .	2	2					
Ne . . .	2	2 6					
Mg . . .	2	2 6	2				
Ar . . .	2	2 6	2 6				
Ca . . .	2	2 6	2 6	2			
Zn . . .	2	2 6	2 6 10	2			
Kr . . .	2	2 6	2 6 10	2 6			
Sr . . .	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
Cd . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
Xe . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
Ba . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
Yb . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
Hg . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
Em . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
Ra . . .	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2

Примечание. Жирным шрифтом показано заполнение групп уровней с главным квантовым числом 1, 2, 3 и 4 (оболочек *K*, *L*, *M* и *N*).

сти в изменении свойств атомов, которые (в особенности поскольку это относится к периферической части электронной оболочки) находят свое выражение в периодическом законе Д. И. Менделеева.

Ведь именно тот факт, что химические свойства элементов изменяются, подчиняясь периодическому закону, всегда рассматривался в качестве наиболее убедительного и неопровержимого доказательства вообще слойчатой, групповой структуры электронной оболочки атомов (2). Поэтому соответствие с периодическим законом, указывающим, в частности, на существование замкнутых электронных оболочек у всех благородных газов, должно быть критерием правильности такого определения электронной группы, которое формулирует общую закономерность образования внешне замкнутых конфигураций в электронных оболочках атомов.

Табл. I показывает, что образованию устойчивой электронной конфигурации у благородных газов отвечают определенные ступени системы $(n + l)$ -групп уровней (и их подгрупп). Хотя эти ступени и не совпадают с границами заполнения $(n + l)$ -групп, однако между ними существует строгая связь. Это дает возможность формулировать общее правило, которому подчиняется образование внешне замкнутой конфигурации в электронных оболочках атомов, в виде следующего определения электронной группы: совокупность электронов, заполняющих s -уровни одной $(n + l)$ -группы, и все, кроме s , уровни следующей $(n + l)$ -группы (со значением $n + l$ на единицу большим) образует внешне замкнутую электронную группу. Это определение в двух случаях совпадает с классическим определением электронной группы как совокупности электронов, занимающих уровни с одним значением главного квантового числа. А именно, два электрона оболочки K занимают s -уровень $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным единице ($1s^2$), причем следующая $(n + l)$ -группа не имеет ни f -, ни d -, ни p -уровней. Поэтому первая замкнутая электронная группа в новом определении соответствует оболочке K классической теории. Восемь электронов ($2s^2 2p^6$) оболочки L занимают s -уровень $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным 2, и p -уровни следующей $(n + l)$ -группы со значением $n + l$, равным 3. Поэтому вторая электронная группа в новом определении соответствует оболочке L .

Во всех остальных случаях новое определение расходится с классическим. Третью электронную группу ($3s^2 3p^6$) образуют s -электроны $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 3$ и p -электроны $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 4$; четвертую электронную группу ($4s^2 3d^{10} 4p^6$) образуют s -электроны $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 4$ вместе с d - и p -электронами $(n + l)$ -группы со значением $n + l = 5$ и т. д. Завершение построения таких внешне замкнутых электронных групп при их последовательном заполнении в электронных оболочках атомов отвечает общему числу электронов 2, 10, 18, 36, 54 и 86, что во всех случаях без исключения совпадает с фактическим образованием электронной конфигурации благородного газа.

Поступило
15 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Клечковский, ДАН, 80, № 4 (1951). ² В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, 1946, стр. 33.