

В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ

**( $n + l$ )-ГРУППЫ ТЕРМОВ В СПЕКТРАХ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 6 VIII 1952)

В качестве одного из следствий описанной ранее автором (<sup>1-3</sup>) закономерности последовательного, с увеличением атомного номера элемента, заполнения электронами ( $n + l$ )-групп квантовых уровней может быть высказано следующее положение относительно присоединения электрона к однократно ионизованному атому: электрон, присоединяющийся к однократно ионизованному атому любого элемента ( $X^+ + e^- \rightarrow X$ ), занимает в основном состоянии уровень с наименьшим возможным для него значением суммы главного и орбитального квантовых чисел. Сформулированное таким образом правило называется справедливым для всех элементов с установленной конфигурацией электронной оболочки; единственное исключение, повидимому, представляет палладий, нейтральный атом которого имеет конфигурацию  $4d^{10}$  при наличии незанятого уровня  $5s$ .

Нетрудно видеть, что это правило отражает определенную связь между закономерностью последовательного заполнения ( $n + l$ )-групп уровней в электронной оболочке атомов, действующей на всем протяжении периодической системы Д. И. Менделеева, с одной стороны, и некоторыми общими свойствами спектров нейтральных атомов с одним излучающим электроном — с другой. А именно, рассматривая уровни, остающиеся не занятыми электронами оболочки у находящегося в основном состоянии однозарядного иона ( $X^+$ ) как уровни спектральных термов нейтрального атома того же элемента ( $X$ ), можем сказать, что основной терм в спектре нейтрального атома с одним излучающим электроном — это всегда\* терм с минимальным для данного спектра значением суммы квантовых чисел  $n + l$  (где  $n$  — главное и  $l$  — орбитальное квантовые числа, характеризующие состояние излучающего электрона).

Уже одно это обстоятельство говорит о том, что в области, включающей основное и ближайшие к нему возбужденные состояния, между высотой термов в спектре нейтральных многоэлектронных атомов и суммой квантовых чисел  $n + l$  излучающего электрона существует более тесная связь, чем между высотой термов и их главным квантовым числом, ибо возбужденные состояния в ряде случаев являются состояниями не только с тем же самым, но даже с меньшим (на единицу или на две единицы), чем у основного терма, значением глав-

\* Исключение, опять-таки, представляет палладий.

ного квантового числа. Связь между высотой термов и суммой  $n + l$  является выражением общей специфики энергетических соотношений между квантовыми уровнями периферических электронов в нейтральном многоэлектронном атоме, обусловленной взаимодвижением электронов и повышением относительной роли орбитального квантового числа в определении уровня энергии по сравнению с тем, что имеет место в одноэлектронной системе, энергия которой определяется суммой радиального ( $n_r$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел и, в первом приближении, не зависит от их отношения.

В случае щелочных элементов это увеличение относительной роли орбитального квантового числа можно характеризовать количественно следующим образом. Эффективные квантовые числа  $n^*$  спектральных термов щелочных элементов могут быть представле-

Таблица 1

Термы	H	Li	Na	K	Rb	Cs
$p$	1,00	1,37	1,49	1,46	1,48	1,46
$d$	1,00	1,21	1,68	2,04	1,99	1,84
$f$	1,00	1,14	1,46	1,74	2,06	2,37

ны, как известно, в виде разности между главным квантовым числом  $n$  и квантовым дефектом  $\Delta$ :

$$n^* = n - \Delta. \quad (1)$$

Заменяя в этом выражении  $n$  на  $n_r + l + 1$ , где  $n_r$  — радиальное квантовое число, имеем:

$$n^* = n_r + l + 1 - \Delta. \quad (2)$$

Обозначая, далее, через  $\Delta_s$  квантовый дефект  $s$ -терма, а через  $\Delta_l$  — квантовый дефект, соответственно  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -термов и полагая

$$\beta = \frac{\Delta_s - \Delta_l}{l} + 1, \quad (3)$$

преобразуем (2) в:

$$n^* = n_r + \beta l + 1 - \Delta_s. \quad (4)$$

Результаты вычисления коэффициента  $\beta$  для  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -термов щелочных элементов с помощью известных из спектральных данных значений  $\Delta_s$  и  $\Delta_l$  по уравнению (3) приведены в табл. 1.

Как показывают эти данные, значения  $\beta$  у многоэлектронных атомов в данной области термов за небольшими исключениями находятся в пределах, близких к 1,5—2,0. Среднее значение  $\beta$  для  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -термов многоэлектронных атомов щелочных элементов (без лития) равно 1,76. Вырождению энергетических уровней у водорода отвечают значения  $\beta = 1$  для всех термов. В этих условиях эффективное квантовое число равно главному и, следовательно, является простой функцией суммы радиального и орбитального квантовых чисел. Увеличение же коэффициента  $\beta$  у щелочных элементов характеризует повышение относительной роли орбитального квантового числа по сравнению с радиальным в определении уровня энергии внешнего электрона у многоэлектронных атомов. Если бы для некоторой совокупности термов значения  $\beta$  были точно равны 2, то в пределах такой совокупности должно было бы наблюдаться совпадение уровней с одинаковым значением  $n_r + 2l$ , или, другими словами, вырождение

\* Под эффективным квантовым числом здесь подразумевается величина  $n^*$  в выражении терма  $T = R/n^{*2}$ , которую не следует смешивать с эффективным главным квантовым числом, применяемым для расчета энергии многоэлектронного атома по Слетеру (4) и Гомбашу (5).

энергетических уровней, принадлежащих к одной  $(n + l)$ -группе (ибо  $n + l = n_r + 2l + 1$ ). В действительности такого совпадения уровней не наблюдается; значения  $\beta$  неодинаковы для  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -термов, и  $(n + l)$ -группы объединяют термы различной высоты. Однако в пределах такой группы они оказываются более близкими по высоте, чем термы, объединяемые одинаковым главным квантовым числом. Этот факт на примере спектра рубидия наглядно демонстрирует рис. 1, на котором низшие  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -термы и ближайшие к ним по высоте спектральные термы рубидия расположены в порядке возрастающих значений  $n$  и в порядке возрастающих значений  $n + l$ . Общая последовательность термов в этой области спектра многоэлектронных ато-

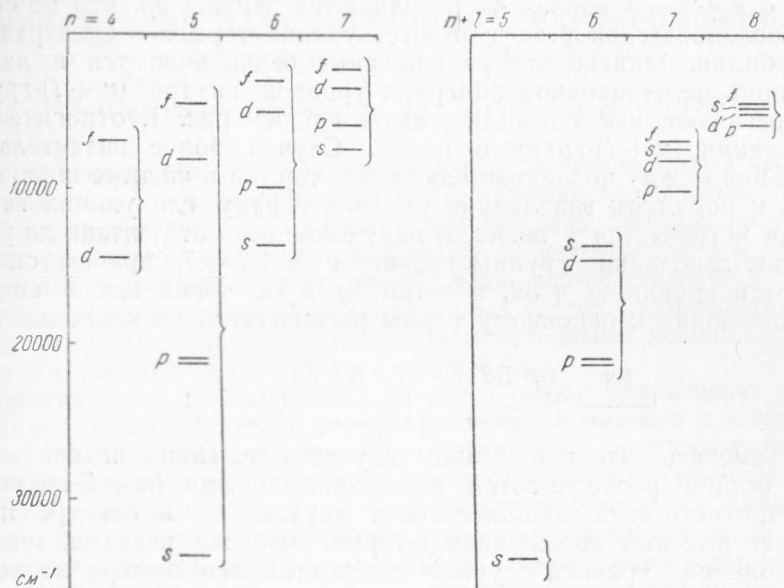


Рис. 1. Последовательность термов в спектре рубидия. Слева  $n$ -группы термов, справа —  $(n + l)$ -группы термов

мов щелочных элементов отвечает расположению термов  $(n + l)$ -группами в направлении возрастающих значений  $n + l$ , и в этом смысле она опять-таки соответствует закономерности, определяющей очередность заполнения  $(n + l)$ -групп уровней в периодической системе. Так, последовательность ближайших к основному термов натрия, калия и рубидия такова.

Последовательность термов натрия:

$$\begin{array}{c} 3s \quad 3p \quad 4s \quad 3d \quad 4p \quad 5s \\ \hline | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ n+l=3 \quad n+l=1 \quad n+l=5 \end{array}$$

Последовательность термов калия:

$$\begin{array}{c} 4s \quad 4p \quad 5s \quad 3d \quad 5p \quad 4d \quad 6s \\ \hline | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ n+l=4 \quad n+l=5 \quad n+l=6 \end{array}$$

Последовательность термов рубидия:

$$\begin{array}{c} 5s \quad 5p \quad 4d \quad 6s \quad 6p \quad 5d \quad 7s \quad 4f \\ \hline | \quad | \quad | \quad | \quad | \\ n+l=5 \quad n+l=6 \quad n+l=7 \end{array}$$

Аналогичное же расположение близких к основному термов  $(n + l)$ -группами характерно и для спектров нейтральных многоэлектронных атомов многих других элементов (кроме щелочных).

Последовательность термов в спектре натрия не только в отношении чередования  $(n + l)$ -групп, но и подгрупп в пределах каждой  $(n + l)$ -группы полностью совпадает с очередностью их заполнения в ряду элементов, занимающих в периодической системе места от натрия до стронция (т. е. на протяжении двух периодов). Такой полноты параллелизма между очередностью заполнения уровней электронами и последовательностью термов в спектрах других щелочных элементов, стоящих в начале соответствующих периодов, нет; например, в ряду элементов, следующих в периодической системе за калием, в группе уровней с  $n + l = 5$  уровни  $3d$  заполняются раньше  $4p$  и  $5s$ , так же как у элементов, следующих за рубидием, в группе уровней с  $n + l = 6$  уровни  $4d$  заполняются раньше  $5p$ , что не совпадает с последовательностью соответствующих термов в спектрах калия и рубидия. Однако эти расхождения ограничиваются в данном случае лишь перестановкой подгрупп уровней внутри  $(n + l)$ -группы и не затрагивают, как это видно, например, из рис. 1, относительно положения  $(n + l)$ -групп в целом. Случай более значительного расхождения между последовательностью термов в спектре щелочного элемента и порядком заполнения уровней в ряду следующих за ним элементов встречается у цезия. В ряду элементов от лантана до радия происходит заполнение группы уровней с  $n + l = 7$ , причем сначала заполняются уровни  $4f$  и  $5d$ , а затем  $6p$  и  $7s$ , тогда как в спектре цезия ближайшие к основному термы располагаются в последовательности:

$$\begin{array}{cccc} \underline{6s} & \underline{6p \ 5d \ 7s} & \underline{7p \ 6d \ 8s} & \underline{4f} \\ | & | & | & | \\ n+l=6 & n+l=7 & n+l=8 & n+l=7 \end{array}$$

Надо заметить, что и в данном случае ближайшие к основному термы в общем располагаются последовательными  $(n + l)$ -группами, причем строгость этой закономерности нарушается в спектре цезия лишь более высоким положением  $f$ -терма. Что же касается очередности заполнения уровней с увеличением атомного номера элемента, то при всех подобного рода расхождениях соблюдается правило, согласно которому <sup>(1)</sup> в пределах каждой  $(n + l)$ -группы уровней сначала заполняются электронами подгруппы с большим  $l$  и меньшим  $n$ , а затем подгруппы уровней с меньшим  $l$  и большим  $n$ . Следовательно, это общее правило вернее отражает присущую периодической системе закономерность заполнения квантовых уровней электронами, чем о ней можно было бы судить по аналогии с последовательностью термов в спектре ближайшего щелочного элемента.

Таким образом, при помощи  $(n + l)$ -группировки уровней не только конкретизируются общие черты единства закономерности заполнения электронами квантовых уровней в периодической системе и последовательности близких к основному термов в спектрах многоэлектронных атомов, но и отчетливо выявляются специфические особенности, характерные, с одной стороны, для системы электронных конфигураций атомов всех элементов в их основном состоянии и, с другой стороны, типичные для спектров отдельных элементов (или группы элементов) соотношения между различными энергетическими состояниями нейтральных многоэлектронных атомов в области, включающей основное и более или менее близкие к основному возбужденные состояния.

Поступило  
9 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Ключковский, ДАН, 80, № 4 (1951). <sup>2</sup> В. М. Ключковский, ДАН, 83, № 3 (1952). <sup>3</sup> В. М. Ключковский, ЖЭТФ, 23, № 1 (1952). <sup>4</sup> J. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930). <sup>5</sup> P. Gombás, R. Gáspár, Acta Physica Acad. Sc. Hungar., 1, No. 3, 317 (1952).