Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XCII, № 5

ФИЗИКА

В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ

К ФОРМУЛИРОВКЕ ПРАВИЛ ЗАПОЛНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 10 VIII 1953)

Вопрос о закономерности, которой подчиняется заполнение квантовых уровней электронами с увеличением атомного номера элемента, представляет существенное значение для теории периодической системы, для выяснения взаимосвязи между периодическим законом Д. И. Менделеева, строением электронной оболочки и спектрами атомов.

Существует, вообще говоря, два пути для определения этой закономерности и формулировки выражающих ее функциональных соотношений между местом элемента в периодической системе и распределением электронов в электронной оболочке атомов. Один из них отправляется от теоретического построения некоторой физической модели электронной оболочки атома и состоит в нахождении тех следствий этой модели, которые относятся к очередности заполнения электронных уровней с увеличением атомного номера элемента. Второй путь заключается в анализе реального строения периодической системы элементов и обобщении фактических данных о спектрах и электронных конфигурациях атомов различных элементов.

Одним из частных вопросов, относящихся к данной области, является вопрос о тех местах периодической системы, где в электронной оболочке нейтральных, невозбужденных атомов начинается заполнение квантовых уровней с заданным значением орбитального квантового числа. Решение его состоит в нахождении зависимости, позволяющей предсказать величину Z_l — атомный номер элемента, в электронной оболочке атомов которого появляется первый s-, p-, d- или f-электрон. На примере этой конкретной задачи выясняется любопытное соотношение между тем видом функциональной зависимости Z_l от l, к которому приводит статистическая теория атома, и решением, получаемым в качестве частного следствия общего для всей периодической системы правила, определяющего очередность заполнения $(n+l)$-групп уровней (и n,l-подгрупп в пределах каждой $(n+l)$-группы) с увеличением атомного номера элемента [1].

На основе статистического метода Томаса — Ферми (без учета обменной поправки) было получено, как известно, следующее аналитическое выражение для Z_l как функции от l:

$$Z_l = 0,155\,(2l+1)^3. \tag{1}$$

Это уравнение дает близкие к эмпирическим значения Z_l, но более удовлетворительное совпадение вычисленных и фактических значений Z_l достигается при замене коэффициента 0,155 в (1) на 0,169.

Учет обменного взаимодействия электронов, как это показали недавно Д. Иваненко и С. Ларин ([2]), приводит к введению в (1) вместо постоянного коэффициента 0,155 некоторой функции $\gamma(Z)$, значения которой при больших Z приближаются к величине 0,169 и довольно резко возрастают при малых Z.

Выражение Z_l как функции от l может быть получено, с другой стороны, в качестве следствия упомянутого выше общего правила, которому подчиняется очередность заполнения квантовых уровней электронами с увеличением Z, формулированного автором при помощи группировки уровней по сумме главного и орбитального квантовых чисел ([1]): заполнение квантовых уровней с увеличением Z происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел к группам уровней с большим значением $n+l$, а в пределах каждой $(n+l)$-группы от подгрупп с меньшим n и большим l к подгруппам с большим n и меньшим l; переход к заполнению уровней каждой новой $(n+l)$-группы происходит после того, как все уровни с меньшим значением $n+l$ заполнены.

Для того чтобы из этого правила последовательного заполнения $(n+l)$-групп получить выражение Z_l как функции от l, надо принять во внимание соотношение

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

Нетрудно видеть, что максимальное целое значение l в пределах данной $(n+l)$-группы может быть точно равно $\frac{(n+l)-1}{2}$ лишь при нечетных значениях $n+l$, в группах же с четной суммой $n+l$ орбитальное квантовое число l может принять максимальное целочисленное значение меньшее, чем $\frac{(n+l)-1}{2}$, т. е. равное $\frac{(n+l)-2}{2}$. Отсюда следует, что новое максимальное значение l при последовательном переходе от одной $(n+l)$-группы к другой возникает каждый раз у нечетной $(n+l)$-группы, оставаясь тем же самым у ближайшей к ней следующей четной $(n+l)$-группы (см. табл. 1).

Таблица 1

$n+l$	$\frac{(n+l)-1}{2}$	$l_{\max}$	$N_{(n+l)}$
1	0	0	2
2	$^1/_2$	0	2
3	1	1	8
4	$1^1/_2$	1	8
5	2	2	18
6	$2^1/_2$	2	18
7	3	3	32
8	$3^1/_2$	3	32

Так как в пределах каждой $(n+l)$-группы, согласно общему правилу, сначала заполняются подгруппы с максимальным для данной $(n+l)$-группы значением орбитального квантового числа, то первый электрон с данным $l=l_x$ должен, в соответствии с этим правилом, появляться непосредственно вслед за окончанием заполнения каждой четной $(n+l)$-группы. Поэтому для определения Z_l как функции от l надо найти общее число нетождественных квантовых состояний со значениями суммы $n+l$ меньшими нечетной суммы $n+l$, отвечающей условию

$$l_x = \frac{(n+l)-1}{2} \quad \text{или} \quad n+l = 2l_x+1. \tag{3}$$

Другими словами, необходимо найти общее число нетождественных квантовых состояний со значениями $n+l$, не превышающими $n+l=2l_x$.

Число $N_{(n+l)}$ нетождественных квантовых состояний с одним значением суммы $n+l$, как было указано в ([1]) и более подробно обосновано в ([3]), равно:

для нечетных значений $n+l$

$$N_{(n+l)} = \sum_{l=0}^{\frac{(n+l)-1}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+l+1)^2; \quad (4)$$

для четных значений $n+l$

$$N_{(n+l)} = \sum_{l=0}^{\frac{(n+l)-2}{2}} 2(2l+1) = 0,5(n+l)^2. \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) следует, что для двух смежных $(n+l)$-групп, одна из которых имеет четное значение $n+l$, а другая на единицу меньшее нечетное значение этой суммы, число нетождественных квантовых состояний равно

$$2N_{(n+l)} = (n+l)^2, \quad (6)$$

где $(n+l)$ — соответствующее четное значение суммы главного и орбитального квантовых чисел одной из этих двух $(n+l)$-групп

Общее же число нетождественных квантовых состояний со всеми значениями $n+l$, не превышающими $n+l=2l_x$, соответственно равно

$$\sum_{l=0}^{l_x} (2l)^2 = \frac{l_x(2l_x+1)(2l_x+2)}{3}. \quad (7)$$

Выражение (7) дает, таким образом, максимальное число электронов, могущих занять уровни со всеми значениями $n+l$ меньшими, чем $2l_x+1$. Следующий электрон, согласно формулированному выше правилу, должен будет занять уровень со значением $l=l_x$ и $n+l=$ $=2l_x+1$. Отсюда

$$Z_l = \frac{l(2l+1)(2l+2)}{3} + 1. \quad (8)$$

Вычисленные по (8) значения Z_l для первого s-, p-, d- и f-электрона * равны, соответственно, 1, 5, 21 и 57. Сравнивая выражение (8) для Z_l с уравнением (1) статистической модели, можем написать

по (1): $Z_l = 0,155(2l+1)(2l+1)(2l+1)$;
по (8): $Z_l = 0,167(2l)(2l+1)(2l+2)+1$.

Уравнению (8) можно также придать форму

$$Z_l = \gamma(l)(2l+1)^3, \quad (9)$$

где

$$\gamma(l) = 0,333l\frac{2l+2}{(2l+1)^2} + \frac{1}{(2l+1)^3}. \quad (10)$$

---

* Заметим, что тождественное (8) уравнение для Z_l может быть также получено из формулы Хакала [4], являющейся по существу математическим выражением сформулированного ранее в [1] правила последовательного заполнения $(n+l)$-групп:

$$Z = \frac{(n+l)(n+l+1)(n+l+2)}{6} + \frac{(n+l+1)[1-(-1)^{n+l}]}{4} - 2(l+1)^2 + N,$$

где Z — атомный номер элемента, n — главное и l — орбитальное квантовые числа подгруппы уровней, заполняемой электронами на том участке периодической системы, к которому относится этот элемент, и N — число электронов с данными n и l в нейтральном, невозбужденном атоме. Для того чтобы по этой формуле найти Z_l, следует сначала заменить в ней $n+l$ на n_r+2l+1, а затем принять $n_r=0$ и $N=1$.

Вычисление $\gamma(l)$ по (10) дает:

l	0	1	2	3
$\gamma(l)$	1,000	0,185	0,168	0,166

Таким образом, уравнение (9) оказывается весьма близким к полученному Д. Иваненко и С. Лариным ([2]) на основе статистической модели Томаса — Ферми — Дирака (с учетом обменной поправки)

$$Z_l = \gamma(Z_l)(2l+1)^3, \tag{11}$$

отличаясь от него тем, что вместо функции $\gamma(Z_l)$ в (9) фигурирует функция $\gamma(l)$, благодаря чему зависимость Z_l от l становится явной.

В другой работе ([5]) было показано, что последовательность заполнения $(n+l)$-групп тесно связана с тем обстоятельством, что уровни энергии внешних электронов многоэлектронного атома в области состояний, включающей основное и близкие к основному возбужденные состояния, находятся в большей зависимости от суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n+l)$, чем от n. Сопоставляя этот факт с далеко идущим соответствием между выражениями Z_l в виде функции от l, полученными на основе статистического метода и на основе общего правила последовательного заполнения $(n+l)$-групп, можно придти к заключению, что это правило * отражает существенную черту глубокой взаимосвязи между периодическим законом и строением электронной оболочки атомов.

Поступило
7 VIII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Клечковский, ДАН, 80, 603, (1951); ЖЭТФ, 23, 115 (1952). [2] Д. Иваненко, С. Ларин, ДАН, 88, 415 (1953). [3] В. М. Клечковский, ЖФХ, 27, 1251 (1953). [4] R. Hakala, J. of Phys. Chem., 56, 178 (1952), [5] В. М. Клечковский, ДАН, 86, 691 (1952).

* Пользуясь правилом последовательного заполнения $(n+l)$-групп, можно получить выражения для значений Z, отвечающих началу заполнения не только первой s-, p-, d- и f-подгруппы уровней, но также второй, третьей и т. д. подгрупп с данным l. Так например, для второй s-, p-, d- и f-подгруппы $Z_{l\,\mathrm{II}} = Z_l + 2(l+1)^2$, где $Z_{l\,\mathrm{II}}$ — атомный номер элемента, у которого должен появляться, соответственно, первый $2s$-, $3p$-, $4d$- и $5f$-электрон; для третьей s-, p- и d-подгруппы (начало заполнения $3s$-, $4p$- и $5d$-подгрупп) $Z_{l\,\mathrm{III}} = Z_{l\,\mathrm{II}} + 2(l+2)^2$ и т. д. Порядковый номер подгруппы с данным l, указанный римской цифрой в индексе, равен здесь $n - l$.