

В. М. КЛЕЧКОВСКИЙ

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ Z И ЧИСЛОМ
 s -, p -, d - И f -ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМЕ

(Представлено академиком Д. В. Скобелцыным 15 II 1954)

В работе ⁽¹⁾ было показано, что правило последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, которому подчиняется очередность заполнения электронных уровней в атомах с увеличением Z ⁽²⁾, приводит к определенному решению задачи о Z_l — атомном номере элемента, в электронной оболочке нейтральных невозбужденных атомов которого должен появляться первый электрон с данным значением орбитального квантового числа l :

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

Это выражение оказывается довольно близким к уравнениям, полученным на основе статистической модели ^(3,4).

Вопрос о Z_l представляет частный случай решения более общей задачи о зависимости между Z и числом N_l электронов, занимающих в нейтральном невозбужденном атоме квантовые уровни с данным значением орбитального квантового числа l . Решение этой более общей задачи на основе статистического метода, как известно, было дано Ферми ⁽⁵⁾, однако полученное им выражение зависимости N_l от Z не отражает одной весьма существенной особенности, которой отличается реальная связь между этими величинами. Рассчитанные по Ферми N_l в области значений $Z > Z_l$ и $N_l > 1$ плавно возрастают с увеличением Z , тогда как в действительности величина N_l изменяется с ростом Z не непрерывно, а ступенями: существуют интервалы значений Z , в пределах которых N_l растет пропорционально увеличению Z (причем $\Delta N_l / \Delta Z = 1$), и такие, в которых величина N_l остается постоянной; переход от одного из таких интервалов к другому отвечает началу и окончанию заполнения электронами n, l -подгрупп квантовых уровней с данным l . Поэтому представляет интерес возможность дать формулировку зависимости между Z и N_l на основе правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп. Это правило, обобщающее фактические данные об электронных конфигурациях атомов различных элементов, состоит в том ⁽²⁾, что заполнение квантовых уровней электронами с увеличением Z происходит последовательно от групп уровней с меньшим значением $n + l$ к группам уровней с большим значением $n + l$, а в пределах каждой $(n + l)$ -группы — от подгрупп с большим l к подгруппам с меньшим l . Покажем здесь, какой вид зависимости между Z и N_l вытекает из этого правила.

1. Представим схематически зависимость N_l от Z графиком, откладывая по оси абсцисс Z , а по оси ординат N_l , как это изображено на рис. 1. Условимся обозначать через a_1, a_2, a_3 и т. д. точки, вправо от которых начинается каждый раз заполнение электронами уровней отдельной n, l -подгруппы с данным l ; соответственно, пусть точки

b_1, b_2, b_3 и т. д. отвечают окончанию заполнения каждой такой подгруппы. Координаты этих точек будем записывать как $N_l(a_1), Z(a_1), N_l(a_2), Z(a_2), \dots, N_l(b_1), Z(b_1), \dots$ и т. д. Решением поставленной задачи будет нахождение $N_l(a_x), Z(a_x)$ и $N_l(b_x), Z(b_x)$ для любых l и x .

Если на отрезке от a_1 до b_1 заполняется первая подгруппа уровней с данным l , то $N_l(a_1) = 0$, а $N_l(b_1)$ должно быть равно максимальному числу электронов, могущих занять без нарушения запрета Паули уровни одной n, l -подгруппы, или $N_l(a_1) = 0$ и $N_l(b_1) = 2(2l + 1)$.

Точно так же, если на отрезке от a_2 до b_2 происходит заполнение второй n, l -подгруппы с тем же l , то $N_l(a_2) = N_l(b_1) = 2(2l + 1)$, а $N_l(b_2) = N_l(a_2) + 2(2l + 1)$, или, в общем виде:

$$N_l(a_x) = 2(2l + 1)(x - 1), \quad N_l(b_x) = 2(2l + 1)x. \quad (2)$$

Знание правила, которому подчиняется очередность заполнения уровней с увеличением Z , позволяет придать определенный физический смысл величине x в (2). Так как

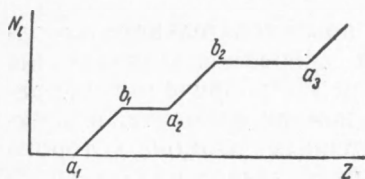


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости между Z и N_l

третьей — с $n - l = 3$ и т. д. Поэтому величина x в (2) равна $n - l$, или, что то же, $x = n_r + 1$, где n_r — радиальное квантовое число той подгруппы уровней, которая заполняется на участке от a_x до b_x .

2. Переходя к определению $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$, т. е. значений Z , в промежутке между которыми должна заполняться подгруппа уровней с данным l и радиальным квантовым числом $n_r = x - 1$, найдем число S_u нетождественных квантовых состояний, принадлежащих к совокупности $(n + l)$ -групп со всеми значениями $n + l$, не превышающими некоторой максимальной величины $n + l = u$. Пусть $u = 2q$, когда u четно ($q = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Число нетождественных квантовых состояний $N_{(n+l)}$ в пределах $(n + l)$ -группы со значением $n + l = u$ равно $\binom{6}{1} 0,5 u^2$ для четных значений u и равно $0,5(u + 1)^2$ для нечетных значений u . Отсюда следует, что число нетождественных квантовых состояний, принадлежащих к двум $(n + l)$ -группам, одна из которых имеет четное значение $n + l = 2q$, а другая на единицу меньшее нечетное значение этой суммы, равно $(2q)^2$. Поэтому, если u четно и равно $2q$, то

$$S_u = \sum_{q=0}^{0,5u} (2q)^2 = \frac{u(u+1)(u+2)}{6}. \quad (3)$$

Соответственно, если u нечетно и равно $2q + 1$, то

$$S_u = \sum_{q=0}^{0,5(u-1)} (2q)^2 + \sum_{l=0}^{0,5(u-1)} 2(2l + 1) = \frac{u^3 - u}{6} + \frac{(u + 1)^2}{2}. \quad (4)$$

3. Если очередность заполнения уровней электронами подчиняется правилу последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, то последней в совокупности, включающей все $(n + l)$ -группы со значениями $n + l \leq u$, должна заполняться $(n + l)$ -группа с максимальным в данной совокупности значением $n + l = u$, а в пределах этой $(n + l)$ -группы сначала должны заполняться подгруппы с большим, а затем

с меньшим l . Следовательно, заполнение подгруппы уровней с $l = l_x$ и $n + l = u$ должно начинаться после того, как из общего числа S_u не-тождественных квантовых состояний с $n + l \leq u$ останутся незанятыми n, l -подгруппы со значениями $l \leq l_x$ и $n + l = u$. Суммарное число электронов, могущих занять уровни этих подгрупп, равно

$$\sum_{l=0}^{l_x} 2(2l + 1) = 2(l_x + 1)^2. \quad (5)$$

Поэтому можем написать

$$Z(a_x) = S_u - 2(l + 1)^2. \quad (6)$$

Так как, далее, на участке от a_x до b_x заполняются уровни одной подгруппы с данным l , то $Z(b_x) = Z(a_x) + 2(2l + 1)$, откуда

$$Z(b_x) = S_u - 2l^2. \quad (7)$$

Чтобы выразить $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$ в виде функций от l и x , подставим в (6) и (7) вместо S_u соответствующие выражения (3) и (4), заменяя в них одновременно u на $2l + x$, где $x = n_r + 1$. Так как четность u и x одинакова, то

а) для четных x

$$Z(a_x) = \frac{1}{6}(2l + x)(2l + x + 1)(2l + x + 2) - 2(l + 1)^2, \quad (8)$$

$$Z(b_x) = \frac{1}{6}(2l + x)(2l + x + 1)(2l + x + 2) - 2l^2; \quad (9)$$

б) для нечетных x

$$Z(a_x) = \frac{1}{6}[(2l + x)^3 - (2l + x)] + \frac{1}{2}(2l + x + 1)^2 - 2(l + 1)^2, \quad (10)$$

$$Z(b_x) = \frac{1}{6}[(2l + x)^3 - (2l + x)] + \frac{1}{2}(2l + x + 1)^2 - 2l^2. \quad (11)$$

Таблица 1

x	$l=0$		$l=1$		$l=2$		$l=3$	
	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$	$Z(a_x)$	$Z(b_x)$
1	0	2	4	10	20	30	56	70
2	2	4	12	18	38	48	88	(102)
3	10	12	30	36	70	80	(138)	—
4	18	20	48	54	(102)	(112)	—	—
5	36	38	80	86	—	—	—	—
6	54	56	(112)	(118)	—	—	—	—
7	86	88	—	—	—	—	—	—

В табл. 1 приведены вычисленные по (8), (9), (10) и (11) значения $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$ для $l = 0, 1, 2, 3$ и $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. Взяты в скобки или вообще не приводятся (как выходящие за рамки реальных значений Z) величины $Z(a_x)$ и $Z(b_x)$, превышающие 100.

4. Введем обозначение $N_l(a_x \rightarrow b_x)$ для ординаты N_l в промежутке от a_x до b_x ; тогда можем написать:

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = N_l(a_x) + Z - Z(a_x) = N_l(b_x) + Z - Z(b_x). \quad (12)$$

Заменяя в (12) $N_l(a_x)$ и $Z(a_x)$ или $N_l(b_x)$ и $Z(b_x)$ соответствующими выражениями (2) и (8) — (11), получим:

а) для четных x

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = 2(2l + 1)x + 2l^2 + Z - \frac{1}{6}(2l + x)(2l + x + 1)(2l + x + 2); \quad (13)$$

б) для нечетных x

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = 2(2l + 1)x + 2l^2 + Z - \frac{1}{6}[(2l + x)^3 - (2l + x)] - \frac{1}{2}(2l + x + 1)^2. \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14)* выражают зависимость N_l от Z в любом из интервалов от $Z = Z(a_x)$ до $Z = Z(b_x)$, в которых происходит заполнение уровней с данным l . В промежутках между такими интервалами $N_l = \text{const}$ и равно $N_l(a_x)$ в сторону $Z < Z(a_x)$ и равно $N_l(b_x)$ в сторону $Z > Z(b_x)$.

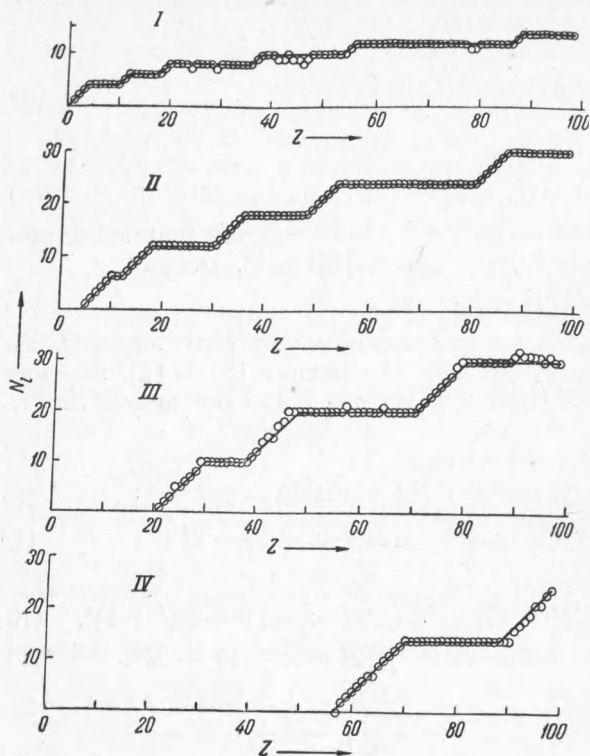


Рис. 2. Число s -, p -, d - и f -электронов в атоме как функция Z . Ломаные линии (в наклонной части) отвечают уравнениям (13) и (14), кружками показаны эмпирические значения N_l . I — s -электроны ($l = 0$); II — p -электроны ($l = 1$); III — d -электроны ($l = 2$); IV — f -электроны ($l = 3$).

N_l может служить характеристикой того, насколько точно это правило отражает действительную закономерность, которой подчиняется последовательность заполнения электронных уровней в атомах с увеличением Z , обуславливающая строение периодической системы элементов.

Сравнение вычисленных по (13) и (14) и фактических величин N_l , приведенное на рис. 2, показывает, что действительная зависимость между Z и N_l удовлетворительно описывается этими уравнениями. Наиболее полное совпадение наблюдается для $l = 1$. Нет ни одного случая, когда бы число p -электронов, вычисленное по (13) и (14), не совпало с фактическим. Немногие расхождения между вычисленными и фактическими величинами N_l встречаются для s -, d - и f -электронов; как видно из рис. 2, они весьма невелики.

Так как (13) и (14) являются следствием правила последовательного заполнения $(n + l)$ -групп, то приведенное на рис. 2 сравнение вычисленных и фактических величин

Поступило
15 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Клечковский, ДАН, 92, 923 (1953). ² В. М. Клечковский, ДАН, 80, 603 (1951); ЖЭТФ, 23, 115 (1952). ³ А. Зоммерфельд, Волновая механика, 2, 1933, стр. 348. ⁴ Д. Иваненко, С. Ларин, ДАН, 88, 45 (1953). ⁵ E. Fermi, Atti d. Reale Ac. Nat. d. Lincei, 7, 342 (1928). ⁶ В. М. Клечковский, ЖФХ, 27, 1251 (1953). ⁷ R. Nakala, J. of Phys. Chem., 56, 178 (1952).

* Применяя несколько иной способ выражения $Z(a_x)$, аналогичный использованному в (7), два уравнения (13) и (14) можно преобразовать в одно:

$$N_l(a_x \rightarrow b_x) = 2(2l+1)x + 2l^2 + Z - \frac{1}{6}(2l+x)(2l+x+1)(2l+x+2) - \frac{1}{4}(2l+x+1)[1 - (-1)^{2l+x}].$$