ПОЧЕМУ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИМЕЕТ ДЛИНЫ ПЕРИОДОВ 2, 8, 8, 18, 18, 32 [1])?

А. Ландэ.

Со времени попытки Косселя истолковать химические свойства элементов на основании расположения их электронов, загадка периодической системы и в частности вопрос о происхождении периодов в 2, 8, 8, 18, 18, 32 элементов сделался специальным вопросом квантовой теории строения атома. Ныне эта задача может считаться в главных чертах разрешенной, особенно благодаря исследованиям Бора, Стонера и Паули, равно как и на основании некоторых результатов, касающихся спектральных линий (строение мультиплетов и эффект Зеемана). Обнаруживается поразительно простое соотношение между числами периодов $2=2\cdot 1^2$; $8=2\cdot 2^2$; $18=2\cdot 3^2$; $32=2\cdot 4^2$ и квантовыми числами электронов, связанных в атоме,— числами, которые можно установить из спектров элементов.

Для этих квантовых чисел спектроскописты употребляют обычно символы n, K, J, m. Напомним их смысл с точки зрения модели атома и покажем, в какой связи стоят они с числами периодов. Мы увидим, что выбор, ограничивающий эти квантовые числа:

$$n=1,\ 2,\ 3\ \ldots\ldots\ \infty\ ;\ J=K\pm\frac{1}{2} \qquad (1)$$

$$K\leqslant n-\frac{1}{2} \qquad\qquad |m|\leqslant J\cdot\frac{1}{2}$$

эквивалентен с законом чисел периодов, так что (1) можно рассматривать как „формулу периодической системы“.

n: Орбита каждого электрона, участвующего в строении атома, может с известным приближением рассматриваться как эллипс. По Бору, выбор таких эллипсов в действительности ограничен; именно, большая полуось a эллиптической орбиты может иметь лишь дискретные значения a_1, a_2, a_3, ... ; иначе выражаясь, a может быть равно только a_n, где

$$n=1,\ 2,\ 3\ \ldots\ldots\ \infty \qquad (2)$$

[1]) Die Naturwissenschaften, Heft 27, 1925. Перев. Г. С. Ландсберг.

(Точнее эти избранные значения a_n даются формулой

$$a_n = 0{,}53 \cdot \frac{n^2}{z'} \cdot 10^{-8}\ см,$$

где z' означает „эффективный“ заряд ядра, т.-е. заряд, действие которого на рассматриваемый электрон эквивалентно совместному действию ядра и остальных принадлежащих атому отрицательных электронов, „экранирующих“ ядро.) Число n, определяющее, следовательно, величину полуоси эллипса a_n, называется **главным квантовым числом** рассматриваемой электронной орбиты; таким образом, возможны орбиты со всевозможными главными квантовыми числами.

Возникает вопрос, сколько электронов с главным квантовым числом $n=1$ может содержаться в атоме; точно так же сколько электронов могут иметь n, равным 2, n, равным 3 и т. д. Мы сейчас увидим, что атом может иметь самое большее 2 электрона с $n=1$, не больше 8 электронов, для которых $n=2$, не больше 8 с $n=3$, не больше 18 с $n=3$ и не больше 32, для которых $n=4$.

K: До сих пор речь шла о квантовом определении лишь **большой** полуоси эллипса (a_1, a_2 . . . . a_n . . . . $a\,\infty$). Но и малая полуось в каждой электронной орбите принимает (по **Зоммерфельду**) лишь определенные квантовые значения, которые мы обозначим b_k. Подобно тому, как малая полуось эллипса b_k всегда меньше, в крайнем случае равна большой его полуоси a_n, точно так же **квантовое число** K всегда меньше (в крайнем случае равно) квантовому числу n. Изучение спектров показывает, в частности, что K принимает значения

$$K = \frac{1}{2}\ ,\ \frac{2}{3}\ ,\ \frac{5}{2}\ .\ .\ .\ .\ \left(n - \frac{1}{2}\right)$$

или, короче

$$K \leqslant n - \frac{1}{2}\,.$$

Соответствующее квантовому числу K значение малой полуоси b_k есть

$$b_k = 0{,}53 \cdot \frac{K^2}{z'} \cdot 10^{-8}\ см$$

(сравни выше формулу для a_n).

Поэтому для отдельных главных квантовых чисел $n = 1, 2, 3\ldots$ и т. д. возможны следующие квантовые числа K эллиптической орбиты.

$$\begin{array}{lll} n=1 & n=2 & n=3 \\ K=\frac{1}{2} & K=\frac{1}{2}\ ;\ \frac{3}{2} & K=\frac{1}{2}\ ;\ \frac{3}{2}\ ;\ \frac{5}{2}\ \text{и т. д.} \end{array} \qquad (3)$$

K — называют „побочное“ или „азимутальное“ квантовое число, ибо оно измеряет азимутальный импульс вращения рассматриваемого электрона вместе с его орбитой; именно, эта компонента импульса равна $\frac{K \cdot h}{2\pi}$, где h — постоянная Планка [1]).

Квантовые числа n и K определяют форму дозволенной эллиптической орбиты, т.-е. значение большой и малой полуоси a_n и b_k, а также и импульс вращения электрона $\frac{K . h}{2\pi}$ в плоскости орбиты. Однако плоскость орбиты электрона не остается неподвижной в пространстве, но совершает прецессионное движение (подобно плоскости вращения жироскопа). Таким образом, кроме момента вращения $\frac{K . h}{2\pi}$, соответствующего вращению прецессирующей орбиты в ее плоскости, действует еще вращательный момент $\frac{J . h}{2\pi}$, соответствующий полному движению, включая и прецессионное.

Здесь J означает „действующее" квантовое число электронной орбиты, ибо и этот вращательный момент также подчиняется закону квантов, то-есть может действовать [2]) лишь в виде определенного, выбранного квантовым образом значения; исследования сложных спектров показывают, что действующее квантовое число связано условием:

$$J = K + \frac{1}{2} \qquad J = K - \frac{1}{2}$$

Поэтому при данной форме эллиптической орбиты (срав. 3) имеются еще следующие возможности, определяемые действием импульса

---

[1]) Ландэ обозначает азимутальное квантовое число через K, приписывая ему полуцелые значения, хотя это и стоит в известном противоречии с основным требованием теории квантов. К этому приводят некоторые особенности, связанные, главным образом, с теорией строения мультиплетов и аномального эффекта Зеемана. Ландэ сам считает, что такое изменение представляет „пока лишь чисто формальный компромисс и указывает на потребность теории в дополнениях". В статье переводчика (см. стр. 376) принято, согласно прежней символике, азимутальное число k, с возможными значениями $k = 1, 2, 3 \ldots$ Связь между ними дается соотношением $K = k - \frac{1}{2}$. Точно так же, вместо „внутреннего квантового числа j со значениями $0, 1, 2 \ldots$, указывающего импульс вращения всего атома в целом, вводится число J.

Для рассматриваемого вопроса, касающегося лишь числа различных возможных K, это не имеет значения. В указанной статье подчеркивался, главным образом, механический смысл квантовых чисел; здесь же выдвинут на первый план их геометрический смысл. Ограничения, указываемые Ландэ для возможных значений квантовых чисел, не имеют, конечно, ничего общего с ограничениями принципа соответствия, ибо эти последние касаются возможных изменений квантовых чисел при переходе электрона с одной орбиты на другую. *Прим. перев.*

[2]) Постигнуть способ этого „действия" является одной из труднейших, еще не разенных проблем атомной физики. Против данного здесь представления и связанного с ним вопроса о значении квантового числа J (а также K, n и m) могут быть выдвинуты возражения; однако здесь нет надобности подробнее останавливаться на этих вопросах.

вращения орбиты, задаваемого действующим квантовым числом J (которое, сверх того, не может равняться нулю):

$$\begin{array}{ccccccc} n=1 & \quad n=2 & & \quad n=3 & & \\ K=\frac{1}{2} & \quad K=\frac{1}{2} & \left|\; \frac{3}{2} \right. & \quad K=\frac{1}{2} & \left|\; \frac{3}{2} \right. & \left|\; \frac{5}{2} \right. \\ J=1 & \quad J=1 & \left|\; 1,2 \right. & \quad J=1 & \left|\; 1,2 \right. & \left|\; 2,3 \right. \end{array} \qquad (4)$$

m: Ось вращения (ось волчка), относительно которой действует импульс вращения электронной орбиты $\frac{J.h}{2\pi}$ (мы назовем ее J-осью), сама может иметь еще различные направления в пространстве. Если в пространстве можно выделить определенное преимущественное направление (например, при включении сильного магнитного поля направление силовых линий будет избранным направлением в пространстве), то ось J может составлять определенные углы с этим направлением. $\frac{Jh}{2\pi}$ есть импульс вращения, действующий около J оси. Относительно избранного направления, рассматриваемого как ось, наклонная к J-оси, будет действовать импульс вращения, который мы назовем $\frac{m.h}{2\pi}$ и который по абсолютной величине должен быть меньше, в предельном случае — равен импульсу относительно J-оси. Спектроскопические исследования эффекта Зеемана показали, далее, что

$$|m| \leqslant J - \frac{1}{2}$$

или подробнее:

$$m = J - \frac{1}{2};\quad J - \frac{3}{2};\quad J - \frac{5}{2};\ -\left(J - \frac{3}{2}\right);\ -\left(J - \frac{1}{2}\right)$$

(отрицательные значения m означают угол между положительными направлениями J-оси и положительным направлением силовых линий, превышающий 90°). Таким образом электронная орбита, характеризуемая квантовыми числами n, K, J, может принимать в пространстве (например, по отношению к сильному магнитному полю) еще следующие положения, определяемые квантовым числом m (форм. (5), сравни также (2), (3), (4); см. табл. стр. 393).

В последней строчке формулы (5) перечислено, сколько возможностей имеет орбита, характеризуемая квантовым числом n (с большой полуосью a_n), если принять во внимание ее малую полуось (квантовое число K), ее действующий импульс вращения (квантовое число J) и ее положение в пространстве (квантовое число m). Мы видим, что электронная орбита с $n=1$ имеет всего навсего 2 возмож-

n	1	2			3				
K	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$	
J	1	1	1	2	1	1	2	2	3
m	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$
Число возможностей.	$2 = 2.1^2$	$2 +$	$2 +$	$4 = \; = 8 = 2\cdot 2^2$	$2 +$	$2 +$	$4 +$	$4 +$	$6 = \; = 18 = 2\cdot 3^2$

n	4						
K	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		$\frac{5}{2}$		$\frac{7}{2}$	
J	1	1	2	2	3	3	4
m	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{7}{2}$
Число возможностей.	$2 +$	$2 +$	$4 +$	$4 +$	$6 +$	$6 +$	$8 = \; = 32 = 2\cdot 4^2$

(5)

ности: $m = +\frac{1}{2}$ и $m = -\frac{1}{2}$; орбита, у которой $n = 2$ имеет 2, возможности ($m = +\frac{1}{2}$ и $m = -\frac{1}{2}$) при $K = \frac{1}{2}$ и $2 + 4 = 6$ возможностей при $K = \frac{3}{2}$ (именно: $m = \pm\frac{1}{2}$ и $m = -\frac{1}{2}$ при $J = 1$ и $m = \frac{3}{2}$, $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$ при $J = 2$), а всего 8 возможностей и т. д. В формуле (5) получается как раз числа 2, 8, 18, 32 ..., указывающие числа возможностей для электронных орбит с главными квантовыми числами 1, 2, 3, 4 ... Эти числа возможностей суть следствия ограничений сопоставленных в формуле (1).

Таким образом построение периодической системы, т.-е. последовательное образование электронных орбит, каждая из которых в сильном магнитном поле характеризуется квантовыми числами n, K, J, m, надо представлять себе следующим образом [1]). Сперва к ядру присоединяется один электрон с квантовым числом $n = 1$; $K = \frac{1}{2}$, $J = 1$ и m например $+\frac{1}{2}$ (водород). Второй электрон с $n = 1$ имеет, согласно (5) еще только одну возможность занять орбиту, характеризующую: $n = 1$; $K = \frac{1}{2}$, $J = 1$; $m = -\frac{1}{2}$ (гелий).

Третий электрон находит уже все возможности для $n = 1$ замещенными двумя первыми электронами и поэтому может присоединиться, лишь вступив на орбиту с $n = 2$; он начинает, таким образом, второй период системы; первый период ($n = 1$) содержит, следовательно, лишь два элемента (H и He). Начиная с третьего и до десятого,

[1]) Квантовые числа n рассматривается, конечно, для нормального невозбужденного атома. *Прим. перев.*

электроны располагаются на орбитах, соответствующих $[2+(2+4)]=8$ возможностям, которые формула (5) открывает для $n=2$; эти восемь элементов образуют следовательно **второй период** системы:

Li, Be, B, C, N, O, F, Nc.

Одиннадцатый электрон находит уже исчерпанными все возможности для $n=1$ и $n=2$ и может присоединиться лишь на орбиту с $n=3$, т.-е. начинает **третий период**. Начиная с одиннадцатого и до восемнадцатого, электроны занимают последовательно те $[2+(2+4)]=8$ орбит с $n=3$, которые соответствуют $K=\frac{1}{2}$ и $K=\frac{3}{2}$ (от Na до A) (сравн. (5), а также таблицу электронных орбит для **благородных газов**, которая представляет заполненные группы n, K).

ТАБЛИЦА ЧИСЕЛ ЭЛЕКТРОНОВ НА ОРБИТАХ n, K.

n	1	2	3	4	5	7
K	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{9}{2}$ $\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ . . .
2 He	2	2 6				
10 Ne	2	2 6				
18 A	2	2 6	2 6			
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6		
54 X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	
86 Em	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6

Девятнадцатый электрон не занимает орбиту $n=3$, $K=\frac{5}{2}$, ибо она оказывается энергетически менее устойчивой, чем некоторые орбиты с $n=4$, на одну из которых он и помещается, начиная **четвертый период**. Лишь несколько позже заполняются и орбиты $n=3$, $K=\frac{5}{2}$, так что в конце концов электроны, начиная с девятнадцатого по тридцать шестой (K до Kr), заполняют 2 орбиты $n=4$, $K=\frac{1}{2}$, $(2+4)=6$ орбит с $n=4$, $K=\frac{3}{2}$ и $(4+6)=10$ орбит с $n=3$, $K=\frac{5}{2}$.

Тридцать седьмой электрон начинает теперь **пятый период**, помещаясь на орбиту $n=5$, который оканчивается пятьдесят четвертым электроном (Rb до X); эти восемнадцать электронов заполняют: 2 орбиты $n=1$, $K=\frac{1}{2}$; $(2+4)=6$ орбит $n=5$, $K=\frac{3}{2}$ и $(4+6)=10$ орбит $n=4$, $K=\frac{5}{2}$.

Пятьдесят пятый электрон начинает шестой период (Cs до Em), содержащий 32 элемента; в этом периоде электроны занимают: 2 орбиты $n=6, K=\frac{1}{2}$, $(2+4)=6$ орбит $n=6$, $K=\frac{3}{2}$; $(4+6)=10$ орбит $n=5$, $K=\frac{5}{2}$ и $(6+8)=14$ орбит $n=4$, $K=\frac{7}{2}$.

Восемьдесят седьмой электрон начинает седьмой период орбитой $n=7$, который, однако, обрывается на середине девяносто вторым элементом (U).

Таким образом формула (1), содержащая электронные орбиты различной формы и ориентировки [подробнее представленные формулой (5)], позволяет рассматривать длины периодов в системе элементов, как непосредственное следствие квантовых законов, согласно которым захватывание электронов должно происходить при соблюдении и целочисленных (или соответственно, полуцелочисленных) требований этих законов.