ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

С. Фриш, Ленинград

Со времен Ридберга, установившего существование спектральных серий, делались многочисленные попытки выяснить связь между величинами, характеризующими эти серии, и положением элементов в периодической системе. Однако найти такого рода связь долгое время не удавалось, тогда как в более молодой области рентгеноскопии первые же работы Мозели обнаружили наличие строгой закономерности, связывающей рентгеновы спектры элементов с их атомными номерами, т. е. с их положением в системе Менделеева. Но зато в настоящее время, когда, благодаря работам Милликэна, в крайней ультрафиолетовой части удалось установить аналогичную связь для оптических спектров, оказалось, что именно изучение оптических спектров позволяет более глубоко проникнуть в сущность периодического закона; одновременно новые данные спектроскопии заставляют в значительной степени изменить наши воззрения на те законы, которым подчиняются внутриатомные процессы. Первоначальная теория Бора пользовалась для определения орбит электронов внутри атома обычными механикой и электродинамикой и лишь затем из числа всех возможных орбит выбирала, с помощью правил квантования, дискретный ряд орбит устойчивых. Для случая одноэлектронной системы, т. е. атома, состоящего из ядра и одного электрона, получались эллиптические орбиты, характеризуемые двумя квантовыми числами: главным кван-

товым числом n, которое может принимать значения $n = 1$, 2, 3, ... и азимутальным квантовым числом k, которое при данном n принимает значения 1, 2, ... n. Однако в дальнейшем, теория Бора встретила весьма существенные затруднения, в особенности в толковании сложных спектров и сложного эффекта Зеемана. Лишь гипотеза Юленбека и Гаудсмита о „вращающемся" электроне позволила Гунду построить такую новую схему, которая не только не противоречит опыту, но и дает возможность разобрать те многочисленные сложные спектры, которые до того казались совершенно непонятными. [1]

По гипотезе Юленбека и Гаудсмита каждому электрону, на ряду с его зарядом e и массой m, приписывается постоянный механический момент количества движения σ, [2] равный ½ в единицах $h/2\pi$, и постоянный магнитный момент μ, равный одному магнетону Бора:

$$\sigma = \frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$$

$$\mu = \frac{e}{2mc}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$$

По схеме, разработанной Гундом, орбита отдельного электрона в атоме характеризуется следующими величинами:

a) главным квантовым числом n; $n = 1, 2, 3, \ldots$

b) вектором $\mathbf{l}$

c) вектором $\mathbf{j}$

---

[1] С электродинамической точки зрения гипотеза о „вращающемся" электроне встречает существенные затруднения. Новая квантовая механика, в том виде, как она дается Дираком, позволяет в простейших случаях получить правильные результаты, не пользуясь понятием о „вращающемся" электроне. Однако за гипотезой о „вращающемся" электроне сохраняется преимущество некоторой наглядности, а главным образом возможности получить результаты, хотя бы только и качественные, в тех сложных случаях, которые с точки зрения новой квантовой механики пока не удается рассмотреть.

[2] Жирные буквы обозначают векторы; соответственные обычные буквы — численные значения этих векторов. В дальнейшем в тексте численные значения векторов всегда даны в единицах $h/2\pi$.

При данном n вектор **l** численно принимает в единицах $h/2\pi$ следующие значения:

$$l = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ (n-1) \tag{1}$$

Величина l заменяет прежнее азимутальное квантовое число k, которое давало момент количества движения данной электронной орбиты, однако, отличается от него тем, что принимает значения, на единицу меньшие. Благодаря этому теряется конкретное представление о форме электронных орбит внутри атома и вся схема приобретает в значительной степени формальный характер.

Вектор **j** представляет собою геометрическую сумму векторов σ и **l**, причем предполагается, что вектор σ может располагаться лишь параллельно или антипараллельно вектору **l**, откуда следует, что численные значения, которые может принимать вектор **j** при данном **l**, будут:

$$j = l + {}^1/_2, \qquad |l - {}^1/_2| \tag{2}$$

Таким образом по схеме Гунда орбита электрона внутри атома однозначно определяется тремя величинами $= n,\ l,\ j$. Общепринято символическое обозначение орбит и соответственных им энергий (или спектральных термов) с помощью букв, при чем

буквы:	s	p	d	f	и т. д.
соответствуют $l =$	0	1	2	3	

Главное квантовое число n пишется перед буквой, величина j — справа снизу, в виде индекса, так, напр., орбита, характеризуемая $n = 2$, $l = 1$, $j = {}^3/_2$, обозначается как $2p_{3/2}$. Состояние всего атома в целом обозначается большими латинскими буквами. Для простейшего атома, обладающего одним электроном, большие и малые латинские буквы имеют один и тот же смысл, так как его состояния всецело определяются движением его единственного электрона. Для сложных атомов, состояние которых может быть однозначно определено только тогда, когда даны движения всех электронов, малые и большие буквы имеют, очевидно, различные значения.

Пользуясь формулами (1) и (2) можно непосредственно найти число возможных орбит, а следовательно и число возможных энергетических уровней в атоме с одним электроном. Схема I построена так, что в ней приведены все возможные численные значения векторов **l** и **j** при каждом данном главном квантовом числе n и даны символические обозначения соответственных орбит.

Схема I

n	возможн. значения l	возможн. значения j	символич. обозначение возможных орбит
1	0	$1/2$	$1\ s_{1/2}$
2	0	$1/2$	$2\ s_{1/2}$
	1	$1/2,\ 3/2$	$2\ p_{1/2},\ 2\ p_{3/2}$
3	0	$1/2$	$3\ s_{1/2}$
	1	$1/2,\ 3/2$	$3\ p_{1/2},\ 3\ p_{3/2}$
	2	$3/2,\ 5/2$	$3\ d_{3/2},\ 3\ d_{5/2}$

и т. д.

Схема I совпадает с известной схемой термов так называемых дублетных спектров, которые наблюдаются у щелочных металлов и некоторых других элементов. Согласно сказанному выше, дублетные спектры должны испускаться простейшими одноэлектронными атомами, т. е. водородом и сходными с ним ионами (напр. He^{+}). И действительно, еще до появления схемы Гунда, Зоммерфельдом и Унзёльдом было показано, что водородный спектр, если принимать во внимание тонкое строение линий, должен именно рассматриваться как спектр дублетный. Ниже мы покажем, что эта схема объясняет и дублетный характер спектров щелочных металлов. Сейчас же перейдем к более сложным атомам, состоящим из ядра и двух электронов, разбор которых приведет нас к следствиям весьма важным для понимания периодической системы элементов.

В сложном атоме каждый электрон движется по своей особой орбите, которая характеризуется своими величинами n_i, l_i, j_i. Кроме того, каждый электрон имеет присущий ему момент σ_l (при чем для всякого электрона $\sigma_l = \frac{1}{2}$). Со-

стояние всего атома в целом характеризуется некоторыми результирующими векторами $\mathbf{l}$, σ и $\mathbf{j}$.

В случае так называемой нормальной связи между векторами, которая, как показал Гунд, оправдывается для большого числа элементов, результирующий вектор $\mathbf{l}$ складывается геометрически из отдельных векторов $\mathbf{l}_i$:

$$\mathbf{l} = \Sigma \mathbf{l}_i \tag{3}$$

При этом отдельные векторы $\mathbf{l}_i$ могут располагаться либо параллельно (или антипараллельно), либо под такими углами друг к другу, чтобы отдельные значения их геометрической суммы отличались одно от другого на единицу. Так, напр., при $l_1 = 2$, $l_2 = 3$, векторы $\mathbf{l}_1$ и $\mathbf{l}_2$ могут составлять между собою лишь такие углы, при которых результирующий вектор $\mathbf{l}$ будет принимать значения $l = 5, 4, 3, 2, 1$ (см. рис. 1). Точно также результирующий вектор σ представляет собою геометрическую сумму отдельных векторов σ_i:

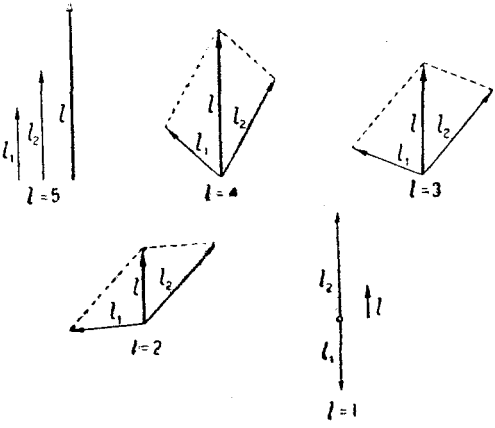

Рис. 1

$$\sigma = \Sigma \sigma_i \tag{4}$$

Векторы σ_i могут также располагаться либо параллельно (или антипараллельно) друг к другу, либо под такими углами, чтобы отдельные значения σ различались на единицу.

Наконец, результирующие векторы $\mathbf{l}$ и σ складываются геометрически в вектор $\mathbf{j}$:

$$\mathbf{l} + \sigma = \mathbf{j} \tag{5}$$

При чем опять $\mathbf{l}$ и σ располагаются либо параллельно (или антипараллельно) друг к другу, либо составляют между

собою только такие углы, при которых отдельные значения их геометрической суммы различаются одно от другого на единицу. Отсюда получается, что вектор **j**, при данных l и σ, может принимать следующие численные значения:

$$j = l + \sigma,\ l + \sigma - 1,\ \ldots\ |l - \sigma + 1|,\ |l - \sigma| \qquad (6)$$

При $l > \sigma$, число различных значений, которые принимает j, очевидно, равно $\varkappa = 2\sigma + 1$.

Символически, как было указано, состояние атома в целом обозначается большими латинскими буквами, при чем буквы S, P, D, F, ... соответственно пишутся вместо $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ Численное значение вектора **j** пишется около буквы в виде индекса; слева буквы сверху пишется значение величины $\varkappa = 2\sigma + 1$. Так, например, состояние атома, характеризуемое величинами $l = 2$, $\sigma = 1$ (следовательно $\varkappa = 2\sigma + 1 = 3$) и $j = 2$, символически обозначается $^3D_2$. Никакого главного квантового числа всему атому в целом не может быть приписано. Для вполне точного обозначения состояния атома, строго говоря, нужно еще указать в отдельности орбиты всех входящих в его состав электронов.

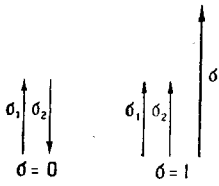

Рис. 2

Переходя к специальному рассмотрению атома, состоящего из ядра и двух электронов, ограничимся тем частным случаем, когда один из электронов все время остается на орбите 1 s, в то время как другой электрон располагается на любой возможной орбите. Тогда для первого электрона $l_1 = 0$; для второго — l_2 принимает любые допустимые значения. Так как $l_1 = 0$, то результирующий вектор **l** совпадает с вектором $\mathbf{l}_2$. Результирующий вектор $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ (где $\sigma_1 = \sigma_2 = ½$) может иметь два значения $\sigma = 0$ и $\sigma = 1$, соответственно тому, располагаются ли векторы σ_1 и σ_2 параллельно или антипараллельно друг к другу (см. рис. 2). Рассматривая в отдельности эти два случая, получим, пользуясь формулой (6), две схемы II a и II b, дающие возможные значения **j** при каждом данном **l**:

Схема IIa

$\sigma = 0$ ($\varkappa = 1$)

l	возм. знач. j	символ. обознач. возм. сост. атома
0	0	$^1S_0$
1	1	$^1P_1$
2	2	$^1D_2$
		и т. д.

Схема IIb

$\sigma = 1$ ($\varkappa = 3$)

l	возм. знач. j	символ. обознач. возм. сост. атома
0	1	$^3S_1$
1	0, 1, 2	$^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$
2	1, 2, 3	$^3D_1, {}^3D_2, {}^3D_3$
		и т. д.

В первом случае каждому l соответствует одно возможное состояние атома — это совпадает со схемой термов, так называемых, одиночных спектральных серий. Во втором случае каждому l (кроме $l = 0$) соответствует по три возможных состояния атома, что совпадает со схемой термов триплетных серий. Величина их дает порядок „мультиплетности“ спектральных термов.

Таким образом оказывается, что атом с двумя электронами должен обладать двумя различными наборами серий: набором одиночных серий и набором триплетных серий. И действительно гелий имеет два настолько различных набора серий, что прежде предполагали, что гелий представляет собою смесь двух различных элементов, которым приписывались названия парагелия и ортогелия. Серии парагелия — одиночники; серии ортогелия первоначально считались дублетами, но приборы высокой разрешающей силы, которыми располагает современная спектроскопия, обнаружили, что они представляют собою весьма узкие триплеты. Одновременный набор одиночных и триплетных серий наблюдается еще у многих других элементов, что будет более подробно рассмотрено ниже.

Полученная схема возможных состояний атома с двумя электронами расходится, однако, в одном пункте с опытом. Когда оба электрона располагаются на орбитах $1s$, по схеме возможны два различных состояния атома $^1S_0$ и $^3S_1$, соответствующих тому, параллельно ли или антипараллельно друг по отношению к другу направлены векторы σ_i обоих электронов (см. рис. 2). Изучение же спектра гелия указывает, что на самом деле осуществляется лишь одно состояние $^1S_0$. Также и в других более сложных случаях теория

иногда дает лишние состояния, экспериментально не обнаруживаемые. Этот недостаток теории устраняется с помощью правила „запрета“ Паули, находящегося в связи с теми общими соображениями, которые лежат в основе современной физической статистики и объясняют столь разнообразные явления, как, напр., вырождение газов при низких температурах или электропроводность металлов.

Для формулировки правила „запрета“ Паули вводится новая величина m_i, принимающая значения:

$$m_i = j_i,\ j_i - 1\ .\ .\ .\ -|j_i - 1|, -j_i \tag{7}$$

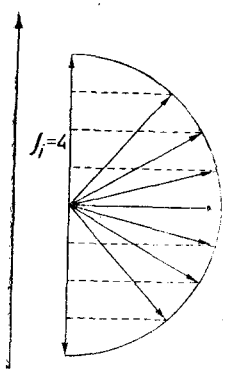

Рис. 3

Эту величину m_i можно толковать как проекцию вектора $\mathbf{j}_i$ на некоторое внешнее преимущественное направление (напр. на направление внешнего магнитного или электрического поля). При этом предполагается, что вектор $\mathbf{j}_i$ может составлять с этим преимущественным направлением лишь такие углы, при которых отдельные значения его проекции на это направление различаются друг от друга на единицу (см. рис. 3).

Тогда правило „запрета“ формулируется следующим образом: не может существовать в атоме нескольких электронов, характеризуемых одинаковыми числами n_i, l_i, j_i, m_i. Или: каждой группе чисел n_i, l_i, j_i, m_i в атоме может соответствовать не более одного электрона. Или еще другими словами: если в атоме имеется несколько электронов с одинаковыми n_i, l_i, j_i, то по принципу Паули они должны отличаться друг от друга значениями проэкций векторов $\mathbf{j}_i$ на внешнее преимущественное направление, т. е. различной ориентировкой векторов $\mathbf{j}_i$ в пространстве. Как следствие из правила „запрета“ Паули получаем:

а) так как при данном j_i величина m_i не может иметь больше чем $2j_i + 1$ различных значений [см. формулу (7)], то

в атоме не может существовать больше чем $2j_i+1$ электронов, имеющих одинаковые n_i, l_i, j_i.

b) так как $j_i = l_i \pm \frac{1}{2}$ [см. ф-лу (2)], то в атоме не может существовать больше чем $2(2l_i+1)$ электронов с одинаковыми n_i и l_i („эквивалентных электронов").

c) так как при данном n_i вектор $\mathbf{l}_i$ численно может принимать значения: $l_i = 0, 1, 2, \ldots (n_i - 1)$ (см. формулу (1), то наибольшее возможное число Z_n электронов с одинаковыми n_i будет:

$$Z_n = \sum_{l_i=0}^{n_i-1} 2(2l_i+1) = 2n_i^2$$

т. е. в атоме не может существовать больше чем $2n_i^2$ электронов с одинаковыми главными квантовыми числами n_i.

Применяя правило „запрета" к двум электронам, находящимся на одинаковых орбитах $1s$, получаем, что так как в этом случае оба электрона характеризуются одинаковыми n_i ($n_1 = n_2 = 1$), одинаковыми l_i ($l_1 = l_2 = 0$) и одинаковыми j_i ($j_1 = j_2 = ½$), то они должны различаться своими m_i. Так как в данном случае $|m_1| = |m_2| = ½$, то это возможно только тогда, когда m_1 и m_2 разных знаков, т. е. когда $\mathbf{j}_1$ и $\mathbf{j}_2$, а следовательно и векторы σ_1 и σ_2, которые в данном случае совпадают с $\mathbf{j}_i$, антипараллельны. Другими словами: параллельное расположение векторов σ_1 и σ_2 по правилу Паули в данном случае осуществляться не может (возможно лишь левое расположение векторов, рис. 2). Отсюда следует, что результирующий вектор σ при этом может иметь только одно значение $\sigma = 0$ и что атом способен находиться лишь в одном состоянии $^1S_0$; второе состояние $^3S_1$ невозможно. Если же второй электрон располагается не на орбите $1s$, а на более высокой орбите s, напр. $2s$, то у него будет другое главное квантовое число, чем у первого электрона и по правилу Паули станут возможными оба расположения векторов σ_i — параллельное и антипараллельное, а следовательно — и оба состояния атома и $^1S_0$ и $^3S_1$. Окончательно получаем следующую схему возможных состояний атома с

двумя электронами, при предположении, что один электрон все время находится на орбите $1s$:

Схема III

1-й электр.	2-й электр.	Возм. сост. атома
$1s$	$1s$	$^1S_0$
$1s$	$2s$	$^1S_0$, $^3S_1$
$1s$	$2p$	$^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$
$1s$	$3s$	$^1S_0$, $^3S_1$
$1s$	$3p$	$^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$
$1s$	$3d$	$^1D_2$, $^3D_1$, $^3D_2$, $^3D_3$

Приведенные символические обозначения результирующих состояний атома не однозначны. Например, состояние атома, обозначенное как $^3P_1$, может возникнуть как в результате движения второго электрона по орбите $2p$, так и в результате движения по орбите $3p$ (при этом предполагается, что первый электрон все время остается на орбите $1s$). Энергетически эти два состояния сильно различаются одно от другого и необходимо как-то их различать и в их символических обозначениях. Спектроскописты обычно обозначают первое из этих состояний как 2^3P_1, а второе как 3^3P_1. В виду того, однако, что такое обозначение не годится для более сложных случаев, иногда употребляется другое, хотя и несколько громоздкое, но зато вполне однозначное: перед большой буквой, относящейся к состоянию всего атома, выписываются символы орбит отдельных электронов, входящих в состав этого атома. Например, состояние атома $^3P_1$, возникающее в результате движения 1-го электрона по орбите $1s$, а второго по орбите $2p$, записывается как $1s\ 2p\ ^3P_1$.

Следствие c) из правила „запрета“ Паули (см. стр. 119) утверждает, что в атоме не может существовать более двух электронов с главными квантовыми числами $n_i = 1$, более 8 — с главными квантовыми числами $n_i = 2$ и т. д. Прибавляя сюда еще следствие b) той же страницы, получим следующую таблицу, дающую наибольшее возможное число Z_n электронов с одинаковыми n и их распределение по орбитам с одинаковыми l:

Таблица I

n	l					Z_n
	0	1	2	3	4	
1	2					2
2	2	6				8
3	2	6	10			18
4	2	6	10	14		32
5	2	6	10	14	18	50

Эта таблица совместно с данными спектроскопии позволяет проследить расположение электронов по орбитам в отдельных атомах периодической системы Менделеева.

В нормальном состоянии оба электрона в атоме гелия располагаются на орбитах 1*s*. По принципу Паули эти два электрона составляют наибольшее возможное число электронов с главными квантовыми числами $n_i = 1$. Кроме того, они приводят к единственному результирующему состоянию $^1S_0$, которое характеризуется тем, что все три результирующих вектора σ, **l**, **j** равны нулю (см. схему IIа). В виду этого принято говорить, что два электрона в атоме гелия составляют замкнутую оболочку. Два электрона в положительном ионе лития в нормальном состоянии также образуют замкнутую оболочку, что следует из установленного Шюлером сходства спектра ионизованного лития со спектром гелия.

Чтобы установить распределение электронов в нейтральном атоме лития, следует предположить, что третий электрон подносится бесконечно медленно из бесконечности к положительному иону лития, находящемуся в нормальном состоянии. Тогда в силу принципа „адиабатической инвариантности“ орбиты обоих внутренних электронов должны сохранить характеризующие их квантовые величины, хотя и могут испытать некоторые возмущения. Таким образом мы приходим к важному следствию, что и в нейтральном атоме лития два наиболее внутренних электрона также составляют замкнутую оболочку. Эта замкнутая оболочка из двух „одноквантовых“ ($n_i = 1$) электронов сохраняется и во всех прочих атомах. Третий электрон в нейтральном атоме ли-

тия не может по принципу Паули иметь главного квантового числа $n_i = 1$. Нормально он располагается на орбите $2s$; в случае возбуждения атома он может переходить на энергетически более высокие орбиты, напр. $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ и т. д. Результирующие векторы σ, $\mathbf{l}$, $\mathbf{j}$ для всего нейтрального атома лития будут определяться движением только третьего электрона, так как два внутренних образуют замкнутую оболочку. Отсюда следует, что число возможных энергетических состояний нейтрального атома лития определяется схемой I и таким образом объясняется дублетный характер дугового [1] спектра лития.

Энергия, которую может принимать в стационарных состояниях простейший атом, состоящий из ядра и одного электрона, в первом приближении, выражается простой формулой:

$$W = \frac{Rh}{n^2} Z^2, \tag{8}$$

где R — постоянная Ридберга, n — главное квантовое число, Z — заряд ядра в единицах заряда электрона (атомный номер).

В нейтральном атоме лития далекие орбиты третьего электрона находятся в условиях, близких к условиям водородного атома, так как на больших расстояниях группа из ядра и двух электронов почти равносильна точечному заряду $Z = +1$. Это подтверждается таблицей II, в которой сравнены высокие спектральные термы [2] лития с соответственными термами водорода.

Таблица II

n	H	Li	
		a	f
3	12193	12202	
4	6858	6862	6855
5	4389	4389	4387

Отсюда, вообще, формула выражающая энергию высоких

[1] Под „дуговым“ спектром в спектроскопии подразумевается спектр, испускаемый нейтральными атомами. Спектр ионов носит название „искрового“.

[2] Спектральным термом называется величина пропорциональная энергии атома: $\nu = W/h$; обычно спектральные термы даются в волновых числах ($см^{-1}$).

состояний неводородных атомов, может быть написана в виде близком к виду формулы (8), отличаясь от нее лишь незначительными поправочными членами. Спектроскописты по причинам главным образом исторического характера, заменяя группу из ядра и всех внутренних электронов зарядом точно равным единице ($Z = +1$), вводят поправку в знаменатель:

$$W = \frac{Rh}{n^{*2}},$$

здесь n^* — эффективное квантовое число — уже не есть целое и представляет собою величину, определяемую эмпирически, Для ионов приходится вводить множитель z_{eff}, равный 2 при однократной ионизации, 3 — при двукратной и т. д. Окончательно, величина спектрального терма выражается формулой:

$$\nu = \frac{R}{n^{*2}} Z^2_{eff} \qquad (8a)$$

Для глубоких орбит поправочные члены становятся значительными, но все же в спектроскопии термы обычно выражаются формулой (8a), только целая часть эффективного квантового числа в этих случаях не может быть отождествлена с главным квантовым числом наиболее внешнего электрона.

Рентгеноскописты вводят поправку в числитель формулы (8), относя ее к Z:

$$W = \frac{Rh}{n^2} (Z - a)^2 \qquad (8b),$$

Эмпирически определяемая величина a оказывается при данном n приблизительно постоянной (закон Мозелея), благодаря чему пользование формулой (8b) становится особенно удобным.[1]

Милликэн и Боуэн, впервые получившие в крайней ультра-фиолетовой части спектры многократно ионизованных

---

[1] Величина a носит название величины „экранирования". Мы обозначаем ее буквой „a", а не буквой σ, как обычно, чтобы не могло произойти путаницы с моментом электрона σ.

атомов, показали, что и для оптических спектров выгодно пользоваться формулой вида (8b).

Отмечая нейтральное состояние атома римской цифрой I, однократную ионизацию — цифрой II, двукратную — III и т. д., рассмотрим изоэлектронный ряд ионов Be_{II}, B_{III}, C_{IV}, N_{V}, ... Все эти ионы имеют по три электрона и отличаются друг от друга и от нейтрального атома лития лишь зарядами своих ядер. Обнаруженный на опыте дублетный характер спектров всех этих ионов указывает, что электроны расположены в них совершенно аналогично тому, как в нейтральном атоме лития — два электрона на орбитах 1*s*, образующих замкнутую оболочку, и третий — нормально на орбите 2*s*, а в возбужденном состоянии на любой возможной орбите: 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d* и т. д. Применяя для выражения сериальных термов формулу в виде (8b), т. е. полагая

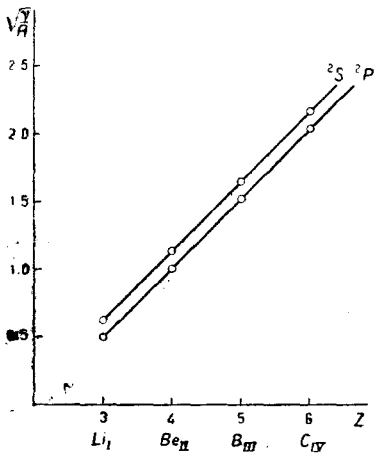

Рис. 4

$$\nu = \frac{R}{n^2}(Z-a)^2 \qquad (8c)$$

Милликэн и Боуэн обнаружили, что для аналогичных термов изоэлектронного ряда величина экранирования *a* остается приблизительно постоянной, и таким образом и в оптической области оказывается применимым закон Мозели.

Обозначая величину экранирования для нормального состояния ^2S указанных ионов через a_1, перепишем формулу (8c) в виде:

$$\sqrt{\frac{\nu_s}{R}} = \frac{Z-a_1}{n}$$

откуда следует, что величина $\sqrt{\nu_s/R}$ должна составлять линейную функцию от атомного номера *Z*, если a_1 действительно постоянно. Рис. 4 (см. прямую ^2S), дающий графи-

чески зависимость $\sqrt{\nu_s/R}$ от Z, показывает, что для изоэлектронного ряда Li_I, Be_{II}, B_{III}, C_{IV}, N_V постоянство величины a_1 действительно выполнено; зависимость выражается почти точно прямой, совершенно аналогичной прямым на графиках Мозели в рентгеновской области.

Постоянство величины экранирования a оказывается выполненным и для других энергетических состояний, соответствующих движению третьего электрона по более высоким орбитам. На том же рис. 4 дана зависимость $\sqrt{\nu_p/R}$ от Z_p, где ν_p означает величину спектральных термов ^2P, соответствующих движению третьего электрона по орбите 2_p. Обозначая через a_2 величину экранирования для этих состояний ^2P, получим следующее выражение для частоты головных линий главных серий (резонансных линий) лития и изоэлектронных с ним ионов:

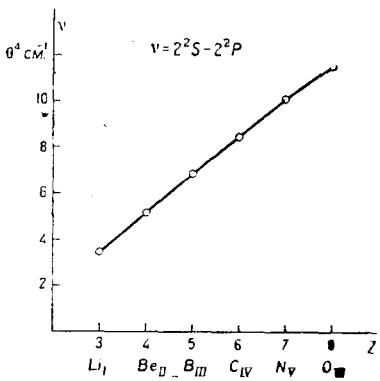

Рис. 5

$$\nu_{sp} = \nu_s - \nu_p = \frac{R}{2^2}(Z - a_1)^2 - \frac{R}{2^2}(Z - a_2)^2,$$

откуда

$$\nu_{sp} = \frac{R}{2}(a_2 - a_1)Z - \frac{R}{4}(a_2^2 - a_1^2), \qquad (9)$$

так как a_1 и a_2 не зависят от Z, то следовательно не зависят от Z и $(a_2 - a_1)$ и $(a_2^2 - a_1^2)$, откуда:

$$\nu_{sp} = AZ + B, \qquad (9a)$$

где A и B суть эмпирические постоянные, не зависящие от Z. Иными словами: частота резонансной линии ν_{sp} является линейной функцией от атомного номера Z. На рис. 5 изображена графически зависимость частот ν_{sp}, резонансных линий Li_I, Be_{II}, B_{III}, C_{IV}, N_V, ... от их атомных номеров. Эта

простая закономерность, аналогичная закону так называемых иррегулярных дублетов в рентгеновой области, оказывает неоцененные услуги при попытках анализировать вновь полученные спектры многократно ионизированных атомов.

Рассматривая зависимость термов от атомных номеров z, мы для простоты упускали их дублетный характер. На самом же деле лишь термы ^2S одиночны, все же другие термы ^2P, ^2D и т. д. являются двойными, соответственно двум различным возможным значениям величины j при каждых данных n и l (кроме $l=0$). Для того чтобы ввести дублетность в круг наших рассмотрений, следует обратиться к более точной формуле, дающей зависимость величины термов не только от n, но и от j. Теоретически такая формула может быть выведена лишь для простейших атомов, состоящих из ядра и одного электрона (H, He^+) и имеет вид:

$$\nu = \frac{RZ^2}{n^2} + \frac{R\alpha^2 Z^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right). \tag{10}$$

Величина $\alpha = \frac{2\pi l^2}{ch}$ мала по сравнению с R, так что весь второй член представляет собою поправку к первому члену, который и приводился выше как первое приближение (см. формулу (8). Для сложных спектров, где теория пока не может дать определенных результатов, приходится вводить в формулу (10) еще эмпирические поправки, при чем опять-таки оказывается наиболее удобным вводить эти поправки в числители, относя их к z:

$$\nu = \frac{R}{n^2}(Z-a)^2 + \frac{R\alpha^2(Z-a^1)^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right). \tag{10a}$$

Так как дублетные термы с одинаковыми n и l, напр. $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, отличаются друг от друга тем, что для одного из них $j = l + {}^1/_2$, а для другого $j = l - {}^1/_2$ (см. формулу (2), то разность частот $\Delta\nu$ двух таких термов будет:

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2}{n^3}\frac{(Z-a^1)^4}{l(l+1)}. \tag{11}$$

Милликэну и Боуэну удалось показать, как это

видно из табл. III, что величина a' также остается приблизительно постоянной для изоэлектронных рядов.

Таблица III

$\Delta\nu = 2^2P_{1/2} - 2^2P_{3/2}$

	Li_I	Be_{II}	B_{III}	C_{IV}	N_V
$\Delta\nu$	0,338	6,61	34,1	107,4	259,1
a'	2,019	1,937	1,884	1,858	1,838

Если бы a' вполне точно не зависело от z, то на графике, на одной из осей которого отложены значения величин a', а на другой атомные номера z, должна была бы получиться горизонтальная прямая. На самом деле (см. рис. 6) получается слегка наклоненная линия. При z больших по сравнению с a' ширина оптических дублетов по ф-ле (11) оказывается пропорциональной четвертой степени атомных номеров Z, аналогично закону регулярных дублетов в рентгеновской области.

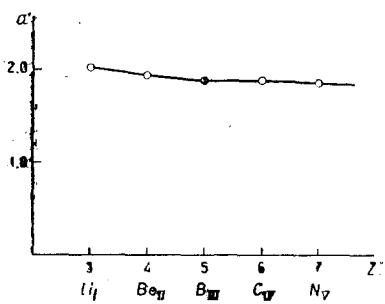

Рис. 6.

Приведенные выше соображения позволяют проследить расположение электронов и в последующих атомах периодической системы элементов. Три электрона в положительном ионе бериллия (Be_{III}) расположены совершенно также, как электроны в нейтральном атоме лития. В нейтральном атоме бериллия четвертый электрон может располагаться, как и третий, на одной из двухквантовых орбит, так как по принципу Паули на двухквантовых орбитах могут располагаться до 8 электронов (см. табл. I). Эти два двухквантовых электрона будут определять собой результирующие векторы σ, **l**, **j**, а следовательно и характер спектра атома бериллия, так как два внутренних электрона составляют замкнутую оболочку. Мы видели, что система из двух

электронов должна приводить к наборам одиночных и триплетных серий, и действительно дуговой спектр бериллия состоит из одиночников и триплетов. Более детальное изучение спектра бериллия показывает, что нормальным состоянием атома бериллия является состояние $^1S_0$, откуда можно заключить, что нормально четвертый электрон, как и третий, располагается на орбите $2s$. Ионы B_{II}, C_{III}, N_{IV}, O_V имеют спектры, аналогичные спектру Be_I, откуда следует, что электроны расположены в них так же, как в нейтральном атоме бериллия. Для аналогичных термов и этого изоэлектронного ряда, величины экранирования a остаются приблизительно независимыми от Z, так что и здесь закон Мозели оказывается выполненным (см. рис. 7).

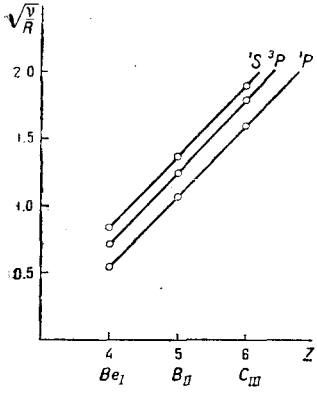

Рис. 7

Пятый электрон в нейтральном атоме бора уже не может быть электроном $2s$, так как по принципу Паули (см. табл. I) в атоме не может существовать более двух электронов с $n=2$, $l=0$; он должен иметь $l=1$, т. е. нормально располагаться на орбите $2p$. Так как нормальное состояние иона бора есть состояние $^1S_0$ (так же как Be_I) а следовательно характеризуется тем, что для него все три результирующих вектора σ, $\mathbf{l}$, $\mathbf{j}$ равны нулю, то результирующие состояния нейтрального атома бора должны определяться лишь движениями его самого последнего, пятого, электрона. Отсюда следует, что B_I должен обладать простым дублетным спектром; это и наблюдается на опыте. Наиболее глубоким термом этого спектра является терм ^2P, что как раз соответствует тому, что нормально пятый электрон находится на орбите $2p$; таким образом все заключения о распределении электронов внутри атомов находят непосредственно подтверждение в данных спектроскопии. Обнаруженные в крайней ультра-фиолетовой части спектра C_{II},

N_{III}, O_{IV} показывают, что эти ионы построены аналогично нейтральному атому бора.

В последующих нейтральных атомах: C, N, O, ... идет дальнейшее заполнение двухквантовой оболочки электронами, располагающимися нормально на орбитах $2p$. Так как по таблице I в атомах не может быть более 6 электронов $2p$,

Таблица IV

Элементы		Орбиты		
		$1s$	$2s$	$2p$
1	H	1		
2	He	2		
3	Li	2	1	
4	Be	2	2	
5	B	2	2	1
6	C	2	2	2
7	N	2	2	3
8	O	2	2	4
9	F	2	2	5
10	Ne	2	2	6

то заполнение оболочки завершается на неоне. Изучение спектра и других физических свойств неона указывает, что двуквантовая оболочка из 8 электронов является замкнутой; соответствующие ей результирующие моменты σ l, j равны нулю (нормальный терм Ne_I есть терм $^1S_0$). В таблице IV еще раз приведено расположение электронов по орбитам в первых десяти элементах периодической системы. Цифры в горизонтальных строках таблицы IV дают число электронов на данной орбите.

С одиннадцатого элемента периодической системы — натрия — начинается заполнение трехквантовой оболочки. Таким образом этот элемент имеет вне замкнутых оболочек один электрон, что и обусловливает дублетный характер

его спектра, аналогичного спектру лития, а также сходство с литием в остальных физико-химических свойствах.

Из сказанного выше видно, что периодичность физических и химических свойств элементов находит свое объяснение в существовании замкнутых электронных оболочек Это объяснение, впервые предложенное Косселем вскоре после появления теории Бора, теперь оказывается связанным с принципом Паули. Если взглянуть на табл. I, то легко видеть, что число элементов в первой строке системы Менделеева два (H, He) — совпадает с наибольшим возможным числом электронов на одноквантовой оболочке, а число элементов во второй строке — 8 (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) — с наибольшим возможным числом электронов на двуквантовой оболочке. Отсюда можно было бы ожидать что третий период системы Менделеева должен был бы содержать 18 элементов, так как по табл. I наибольшее возможное число электронов на трехквантовых орбитах есть 18. На самом же деле третий период содержит опять 8 элементов.

Посмотрим, что дает по этому поводу более детальное изучение спектров соответственных элементов. 18-й элемент периодической системы — аргон — имеет вне замкнутых одноквантовой и двухквантовой оболочек еще 8 электронов: два $3s$-электрона и шесть $3p$-электронов. Эти 8 электронов приводя к результирующим моментам σ, **l**, **j**, равным нулю, обусловливают, как и следовало ожидать, полное сходство спектра и прочих физико-химических свойств аргона со свойствами неона. 18 электронов положительного иона калия расположены совершенно так же, как у аргона, что следует из сходства спектра K_{II} со спектром A_I. По табл. I девятнадцатый электрон в нейтральном атоме калия должен был бы располагаться на орбите $3d$ ($l = 2$). Однако дублетный характер спектра K_I, вполне аналогичного спектрам Li_I и Na_I, с нормальным термом $^2S_{1/2}$, убеждает, что девятнадцатый электрон в нейтральном атоме калия нормально располагается на орбите $4s$. Таким образом, здесь впервые выступают на сцену, пока еще не поддающиеся теоретическому анализу, энергетические соображения: орбита $4s$

оказывается энергетически более глубокой, чем орбита $3d$; поэтому нормально 19 электрон калия и располагается на орбите $4s$; при возбуждении он может переходить на энергетически более высокие орбиты: $4p$, $3d$ (!), $5s$, $5p$ и т. д.

Весьма интересные результаты дает изучение спектров ионов Ca_{II}, Sc_{III}, Ti_{IV}, изоэлектронных с K_I. На рис. 8 приведены графики Мозели для термов ^2S, ^2P и ^2D этого ряда. Как видно, прямая, соответствующая термам ^2D, пересекает прямые ^2S и ^2P между $Z=20$ и $Z=21$. Отсюда

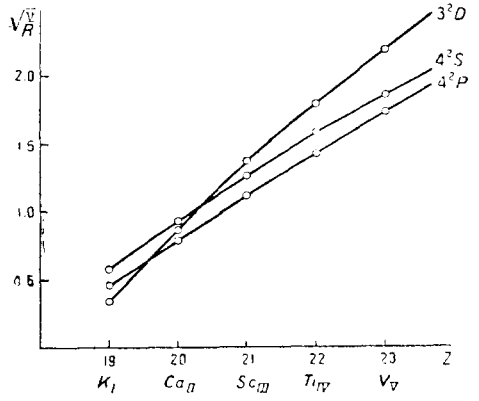

Рис. 8

следует, что наиболее глубоким (нормальным) термом Sc_{III} является терм ^2D, откуда в свою очередь следует, что 19-й электрон скандия располагается нормально уже не на орбите $4s$, как у калия, а на орбите $3d$; также может быть установлено, что у следующего элемента—титана—не только 19-й, но и 20-й электрон располагается на орбите $3d$. Еще раз, полученные результаты сведены в таблице V.

Аналогичным образом, хотя во многих случаях за отсутствием экспериментальных спектроскопических данных и не столь уверенно, может быть прослежено распределение электронов и у прочих элементов. Если изучение рентгеновых спектров в свое время указало, что наиболее внутренние оболочки у всех элементов построены одинаково и если этот факт и послужил отправным пунктом для всего учения о периодической системе, то в настоящее время при по-

пытках более детально понять строение различных элементов, на первый план выступает изучение оптических спектров, дающих сведения о внешних, еще не законченных электронных оболочках. Не останавливаясь на этом более подробно, так как ничего принципиально нового здесь не встретится, покажем еще только, как объясняется с точки зрения изложенной схемы возникновение рентгеновых спектров.

Таблица V

Элементы	Орбиты						
	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*
18 A	2	2	6	2	6		1
19 K	2	2	6	2	6	—	2
20 Ca	2	2	6	2	6	—	2
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2

Рентгеновы линии возникают, когда из одной из внутренних оболочек атома вырывается каким-нибудь внешним воздействием один из электронов и его место замещается другим более внешним электроном. Наша схема непосредственно дает, сколько различных энергетических состояний может возникнуть при вырывании одного из электронов из замкнутой оболочки. Замкнутая оболочка характеризуется тем, что для нее результирующие векторы σ, $\mathbf{l}$, $\mathbf{j}$ равны нулю. Если из замкнутой оболочки удалить один из электронов, то очевидно оставшаяся от замкнутой оболочки электронная конфигурация будет характеризоваться векторами, численные значения которых точно совпадут с численным значением векторов σ_i, $\mathbf{l}_i$, $\mathbf{j}_i$ удаленного электрона, так как только в этом случае, до удаления электрона, все результирующие векторы могли равняться нулю. Так как, схема векторов, относящихся к одному электрону, соответствует дублетным термам, то, следовательно, схема рентгеновых уровней должна соответствовать схеме оптических дублетов.

В самом деле: оба электрона одноквантовой оболочки суть $1s$-электроны, для каждого из которых $\sigma = {}^1/_2$, $l_i = 0$, $j_i = {}^1/_2$; какой бы из этих двух электронов ни был вырван, оставшаяся часть оболочки будет характеризоваться результирующими величинами $\sigma = {}^1/_2$, $l = 0$, $j = {}^1/_2$ или символом ${}^2S_{1/2}$. Это как раз соответствует тому, что в рентгеноскопии существует лишь один одинаковый уровень K; теперь оказывается, что этот уровень K соответствует оптическому уровню ${}^2S_{1/2}$.

Таблица VI

n	1	2			3				
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2
j	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$
Рентгеновские обозначения	K	L_3	L_2	L_1	M_5	M_4	M_3	M_2	M_1
Оптические обозначения	${}^2S^1/_2$	${}^2S^1/_2$	${}^2P^1/_2$	${}^2P^3/_2$	${}^2S^1/_2$	${}^2P^1/_2$	${}^2P^3/_2$	${}^2D^3/_2$	${}^2D^5/_2$

Двухквантовая оболочка состоит из двух $2s$-электронов и шести $2p$-электронов; по схеме I часть из этих $2p$-электронов должна иметь $j_i = {}^1/_2$, а часть $j_i = {}^3/_2$. Если из двухквантовой оболочки вырывается один из 2 s-электронов, то возникает состояние ${}^2S_{1/2}$, а если один из $2p$-электронов — то либо состояние ${}^2P_{1/2}$ ($\sigma = {}^1/_2$, $l = 1$, $j = {}^1/_2$), либо ${}^2P_{1/2}$ ($\sigma = {}^1/_2$, $l = 1$, $j = {}^3/_2$).

Таким образом, всего здесь возможны три различных состояния, что как раз соответствует установленному в рентгеноскопии наличию трех L-уровней: L_1, L_2 и L_3.

Совершенно аналогично мы приходим к заключению, что при вырывании одного из электронов с трехквантовой оболочки, возникает одно из пяти состояний: ${}^2S_{1/2}$, ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$, ${}^2D_{3/2}$, ${}^2D_{3/2}$ (см. табл. VI).

Мы видели, что в оптической области разность $\Delta\nu = {}^2P_{1/2} - {}^2P_{3/2}$ подчиняется закону регулярных дублетов —

это находится в полном согласии с табл. VI, так как в рентгеновой области закон регулярных дублетов относится как раз к разности уровней L_2 и L_1 (или M_4 и M_3 и т. д.). Точно также закон иррегулярных дублетов, которому в рентгеновой области подчиняется разность $L_3 - L_2$ (или $M_5 - M_4$ и т. д.) в оптической области в соответствии с табл. VI оправдывается на разности уровней $^2S_{1/2}$—$^2P_{1/2,3/2}$.