

## 24 Периодическая система элементов

Абстрактные представления о конфигурациях, термах и уровнях оказываются весьма полезными при объяснении спектров реальных атомов и их ионов. Выведенная в предыдущей главе теорема сложения моментов позволяет для любой конфигурации вычислить термы и уровни, а порядком их расположения управляют полученные полуэмпирическим путём правило Хунда и правило интервалов Ландé.

Принцип Паули определяет периодическую зависимость структуры атомных уровней от заряда ядра  $Z$ , но спин-орбитальное взаимодействие и некоторые дополнительные факторы усложняют её для химических элементов, начиная с середины таблицы Менделеева.

### 24.1 Порядок заполнения оболочек

Элементы от водорода до аргона подчиняются простому правилу: по мере перехода к атомам со всё бóльшими номерами последовательно увеличивается орбитальное квантовое число  $l$  при заданном  $n$ . Когда все возможные состояния заняты, то главное квантовое число  $n$  увеличивается на единицу и заполнение вакансий орбитального момента начинается снова.

Выше, употребляя термин «оболочка», мы подразумевали набор эквивалентных электронов. В литературе оболочкой называют также электроны, объединённые одним значением главного квантового числа. В таблице собраны их рентгеноскопические обозначения:

$n$	1	2	3	4	5	6	7
Символ	$K$	$L$	$M$	$N$	$O$	$P$	$Q$
$N_{\max}$	2	8	18	32	50	72	98

Сначала выписаны все значения  $n$ , встречающиеся в основном состоянии известных химических элементов. Во второй строке приведено обозначение оболочки, а в третьей — максимальное число электронов с заданным  $n$ . Оно вычисляется как сумма всех возможных проекций момента по всем  $0 \leq l < n$  с учётом спина. Такие расчёты нами уже были проведены в главе 16. Там получена формула (16.7.3) для  $g_{\text{H}}(n)$  — числа состояний атома водорода, соответствующих заданному значению  $n$ . Ясно, что  $N_{\max} = g_{\text{H}}(n)$ . Ниже мы будем говорить об «оболочке» в обоих смыслах этого слова. Если возникнет опасность недоразумения, то термин «оболочка» мы закрепим за « $n$ -оболочкой», а эквивалентные электроны с фиксированным  $l$  назовём «*подоболочкой*».

Кратко сформулируем последовательность заполнения основных состояний химических элементов от водорода до аргона.

- При  $n=1$  возможны только две конфигурации:  $s$  (водород) и  $s^2$  (гелий). Следующий, третий электрон, принадлежащий литию, относится уже к  $L$ -оболочке.
- Электроны  $L$ -оболочки, аналогично водороду и гелию, занимают состояния с  $l=0$  (литий и бериллий), а затем переходят к  $l=1$  и последовательно увеличивают на единицу число  $p$ -электронов, вплоть до  $p^6$  (бор, углерод, азот, кислород, фтор, неон). По исчерпанию вакансий для  $p$ -электронов (неон) происходит переход на  $M$ -оболочку (натрий).
- Электроны  $M$ -оболочки повторяют последовательное заполнение  $s$ - (натрий и магний) и  $p$ -состояний (алюминий, кремний, фосфор, сера, хлор, аргон).

Наглядное представление о заполнении оболочек даёт табл.24.1. В пер-

$N$	Атом	$K$ $2s$	$L$		$M$			Основной уровень
			$2s$	$2p$	$2s$	$2p$	$3d$	
1	H	1						$^2S_{1/2}$
2	He	2						$^1S_0$
3	Li	2	1					$^2S_{1/2}$
4	Be	2	2					$^1S_0$
5	B	2	2	1				$^2P^o_{1/2}$
6	C	2	2	2				$^3P_0$
7	N	2	2	3				$^4S^o_{3/2}$
8	O	2	2	4				$^3P_2$
9	F	2	2	5				$^2P^o_{3/2}$
10	Ne	2	2	6				$^1S_0$
11	Na	2	2	6	1			$^2S_{1/2}$
12	Mg	10			2			$^1S_0$
13	Al				Ne			2
14	Si	Ne						2
15	P				Ne			2
16	S	Ne						2
17	Cl				Ne			2
18	Ar	Ne						2

Таблица 24.1. Основные состояния атомов от H до Ar

вом столбце содержится атомный номер химического элемента, во втором — его обозначение, затем — число электронов в каждой оболочке и в последнем столбце — основное состояние атома. Формирование термов

и уровней для заданной конфигурации полностью подчиняются эмпирическим правилам, изложенным в предыдущей главе.

Хорошо видно, что у элементов от натрия до аргона повторяются свойства элементов от лития до неона: атомы с номером  $Z+8$  (для  $Z$  от 3 до 10) имеют те же самые уровни, что и атомы элемента  $Z$ , а конфигурации их оптических электронов отличаются только значениями главного квантового числа.

Начиная с калия ( $Z=19$ ) этот простой принцип усложняется. Процесс заполнения состояний с  $n=3$  временно прерывается, и в атомах К и Са добавляемые электроны занимают не  $3d$ -, а  $4s$ -подоболочки. Далее в таблице Менделеева наблюдается сложная, но вполне объяснимая с позиций современной квантовой теории конкуренция состояний с разными значениями  $l$ .

Упорядочить восприятие последовательности новых конфигураций можно с помощью эмпирического *правила Клечковского-Майделунга*. Оно содержит два пункта.

1. Электроны в атомах располагаются в порядке возрастания суммы квантовых чисел.
2. При одинаковой сумме  $n+l$  в периодической системе *сперва* стоит тот элемент, валентному электрону которого соответствует *меньшее* значение  $n$ .

Иными словами, заполнение подоболочек идет по мере возрастания суммы  $n+l$ , а при постоянной сумме — по мере возрастания  $n$ . Так, при переходе от третьей к четвертой строке таблицы Менделеева имеем:

$Z$	18	19	20	21
Элемент	Ar	К	Ca	Sc
$n$	3	4	4	3
$l$	1	0	0	2
$n+l$	4	4	4	5

Сказанное иллюстрирует рис.24.1. Для номера  $Z_l$  атома, в котором впервые появляется электрон с данным значением  $l$ , Клечковский предложил эмпирическую формулу:

$$Z_l = \frac{1}{3}l(2l+1)(2l+2) + 1. \quad (24.1)$$

Для  $l=1, 2$  и  $3$  соответственно получается  $Z_l=5, 21$  и  $57$ , в соответствии с периодической таблицей.

Перейдём к более подробному изложению энергетической структуры химических элементов и их ионов. По мере увеличения числа электронов при переходе к более тяжёлым элементам полное обозначение конфигурации становится всё длиннее, поэтому иногда мы будем прибегать

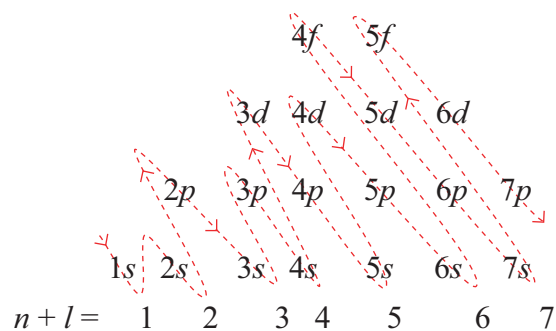


Рис. 24.1. К правилу Клечковского-Майделунга

к сокращённой записи. Вместо части обозначения конфигурации, соответствующей определённому химическому элементу, будем записывать название самого этого элемента, заключённое в квадратные скобки. Например,



Первые три элемента подробно описаны выше: водород — в третьей части книги, а гелий — в двадцать первой главе.

Свойства лития, как одного из щелочных элементов, рассмотрены в двадцатой главе. Там мы ещё не располагали принципом Паули и анализ причин, по которым у атома оказывается ровно один валентный электрон, отложили до этого раздела. С точки зрения спектроскопии, атом щелочного элемента (кроме лития) представляет собой систему, состоящую из *одного электрона поверх двух внешних замкнутых подоболочек  $s^2 p^6$* . Последняя характерна для атомов благородных газов, поэтому естественно начать с них.

## 24.2 Инертные газы

Помимо подробно рассмотренного гелия, атомы благородных газов — неона, аргона, криптона, ксенона и радона — называют также «инертными», так как они неохотно вступают в химические реакции и слабо взаимодействуют с другими частицами и с излучением. Их атомные номера собраны в табл.24.2. Электронная структура инертных газов пред-

Химический элемент	Гелий	Неон	Аргон	Криптон	Ксенон	Радон
Обозначение	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный номер	2	10	18	36	54	86

Таблица 24.2. Атомные номера благородных газов

ставляет собой набор внутренних  $n$ -оболочек —  $K, L, M, \dots$  (в зависимости от атомного номера), поверх которого расположена совокупность двух замкнутых подоболочек  $s^2p^6$ . Сказанное иллюстрирует табл.24.3. Формирование оболочек гелия, неона и аргона, согласно сказанному выше, следует простой схеме последовательного увеличения орбитального квантового числа при заданном значении  $n$ . При появлении  $d$ -электронов схема заполнения усложняется. Тем не менее, криптон появляется после окончания заполнения  $M$ -оболочки и формирования «дежурной» конфигурации  $s^2p^6$ , теперь уже при  $n=4$ . Ксенон образуется по аналогии с аргоном: после заполнения оболочки  $4d$  появляются не  $4f$ -, а  $5p$ -электроны. После ксенона постепенно заполняются оболочки  $6s, 4f$  и  $5d$ , и только затем завершается построение необходимой конфигурации  $6s^26p^6$ . Поэтому последнего благородного газа (радона) надо ждать не 18, а целых 32 номера. Мы уже знаем, что сумма всех моментов замкну-

Атом	$Z$	Конфигурация
He	2	$\underbrace{1s^2}_K,$
Ne	10	$\underbrace{1s^2}_K \underbrace{2s^2 2p^6}_L,$
Ar	18	$[\text{Ne}] \underbrace{3s^2 3p^6}_M,$
Kr	36	$[\text{Ar}] 3d^{10} \underbrace{4s^2 4p^6}_N,$
Xe	54	$[\text{Kr}] 4d^{10} \underbrace{5s^2 5p^6}_O,$
Rn	86	$[\text{Kr}] \underbrace{4d^{10} 4f^{14}}_N \underbrace{5s^2 5p^6 5d^{10}}_O \underbrace{6s^2 6p^6}_P.$

Таблица 24.3. Электронные конфигурации инертных газов

той оболочки равна нулю, поэтому основное состояние инертных газов имеет уровень  $^1S_0$ .

Как мы видели в главе 21, возбуждённые состояния атома гелия сосредоточены в узкой энергетической полосе, около 20% от энергии связи. У инертных газов это свойство усилено в ещё большей степени. Поэтому линии, образующиеся при переходах на основной уровень, лежат в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, а субординатные переходы находятся в видимом и инфракрасном диапазонах. Это свойство благородных газов — скопление большого числа линий в узком участке спектра — используется в *лампах спектра сравнения*, то есть, лабора-

торных источников, предназначенных для получения эталонных длин волн. В силу большой удалённости валентного электрона от атомного остова, возбуждённые состояния инертных газов не поддаются описанию в рамках модели  $LS$ -связи.

### 24.3 Щелочные элементы

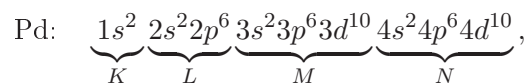
Спектроскопические свойства щелочных элементов изложены в двадцатой главе. Каждый из них следует непосредственно за благородным газом, поэтому все моменты атомного остатка равны нулю, и любой момент атома совпадает с моментом валентного электрона. Следовательно, единственным уровнем основного состояния атома щелочного элемента является  ${}^2S_{1/2}$ . В таблице 24.4 приведены атомные номера всех щелочных элементов.

Химический элемент	Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий	Франций
Обозначение	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомный номер	3	11	19	37	55	87

Таблица 24.4. Атомные номера щелочных элементов

### Основные состояния меди, серебра и золота

Атомы меди (Cu,  $Z=29$ ), серебра (Ag,  $Z=47$ ) и золота (Au,  $Z=79$ ) в основном состоянии также имеют один  $s$ -электрон вне заполненных оболочек. В периодической системе серебру предшествует палладий (Pd,  $Z=46$ ), с заполненной  $4d$ -подоболочкой:



Поэтому у серебра легко возбуждается только внешний  $5s$ -электрон и его спектр полностью подобен спектрам щелочных металлов.

Иная ситуация у меди и золота. Им предшествуют элементы (соответственно, никель и платина), у которых в силу конкуренции  $s$ - и  $d$ -состояний оболочки не заполнены:



В силу этого обстоятельства значения энергии связи в  $d$ - и  $s$ -состояниях примерно одинаковы, поэтому у меди и золота могут возбуждаться как  $s$ -, так и  $d$ -электроны. Возбуждённым состояниям  $s$ -электрона соответствуют системы термов, аналогичные щелочным элементам. А возбуждение  $d$ -электрона даёт много новых состояний, отсутствующих у алкалоидов. Так, для Cu такими состояниями являются  $3d^9 4s^2$ ,  $3d^9 4s n s$ ,  $3d^9 4s n p$ ,  $3d^9 4s n d$  и т.д.

## 24.4 Щелочноземельные элементы

Добавление второго  $s$ -электрона к электронной конфигурации лития приводит к образованию замкнутой оболочки  $2s^2$  бериллия. Он является первым *щелочноземельным* элементом. В других периодах к ним относят атомы, содержащие два эквивалентных  $s$ -электрона поверх конфигурации  $s^2 p^6$ . Кроме бериллия, к ним относятся магний, кальций, стронций, барий и радий.

При известных позициях инертных газов положение атомов щелочноземельных элементов в таблице Менделеева определяется просто: за инертным газом следует щелочной элемент, а сразу за ним — щелочноземельный. Их атомные номера собраны в табл.24.5. По простой схе-

Химический элемент	Бериллий	Магний	Кальций	Стронций	Барий	Радий
Обозначение	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер	4	12	20	38	56	88

Таблица 24.5. Атомные номера щелочноземельных элементов

ме, учитывающей только  $s$ - и  $p$ -электроны, образуются только оболочки бериллия и магния. Далее следует известная конкуренция состояний с разными значениями  $n$  и  $l$ .

Замкнутая конфигурация

$$1s^2 2s^2 \quad (24.2)$$

как и в случае инертных газов имеет единственный уровень  $^1S_0$ . Но у атомов щелочноземельных элементов существует резонансный переход *без изменения главного квантового числа*: это переход  $ns^2 \rightarrow nsnp$ . Он присутствует также у ионов, принадлежащих изоэлектронным последовательностям щелочноземельных элементов. Его энергия вдоль изоэлектронной последовательности увеличивается с ростом заряда ядра  $Z$  довольно медленно, примерно пропорционально  $Z$ , а не  $Z^2$ , как у переходов с изменением  $n$ . Ситуация сходна с той, что описана в разделе 20.7 главы о щелочных металлах.

Резонансный переход с низкой энергией возбуждения делает ионы и атомы с электронной структурой щелочных и щелочноземельных элементов хорошими «охлаждителями» нагретого газа в условиях, когда велико отличие от термодинамического равновесия, например, в звёздных хромосферах и коронах, в межзвёздной и межгалактической среде, а также в ионосфере Земли.

Как и в гелии, при возбуждении одного из  $s$ -электронов возникают две системы термов — синглетная и триплетная. Низший терм триплетной системы  $nsnp\ ^3P$  также является метастабильным, однако правило отбора  $\Delta S=0$  выполняется не так строго, как у гелия. В спектрах щелочноземельных элементов наблюдаются интеркомбинационные линии, соответствующие переходам  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ . Их интенсивность возрастает с увеличением  $Z$ .

## 24.5 Элементы с валентными $p$ -электронами

Атомы с разным числом валентных  $p$ -электронов в некоторых чертах похожи друг на друга, поэтому мы их рассмотрим в одном разделе. К ним относятся наиболее обильные после водорода и гелия химические элементы: углерод, азот, кислород, алюминий, кремний, сера. В силу своеобразной структуры термов, атомы и ионы с конфигурациями  $p^{2,3,4}$  во многом определяют тепловое состояние межзвёздной среды, звёздных корон и хромосфер. «Запрещённые» переходы между термами основной конфигурации атомов и ионов азота, кислорода, неона, серы и аргона газовых туманностей. Линии переходов между возбуждёнными состояниями их ионов весьма многочисленны в спектрах горячих звёзд. Расщепление Р-термов на два уровня у высокозарядных ионов приводит к появлению «корональных» линий, по которым изучают состояние солнечной короны в оптическом диапазоне спектра.

### Один $p$ -электрон вне заполненных оболочек

Начиная с атома бора происходит заполнение оболочки  $2p$ . Один электрон вне заполненной оболочки имеют также алюминий Al, галлий Ga, индий In и таллий Tl. Полный список этих элементов и конфигурации

Элемент	$Z$	Конфигурация
Бор	B	5 [Be] <b>2p</b>
Алюминий	Al	13 [Ne] $3s^2$ <b>3p</b>
Галлий	Ga	31 $KLM4s^2$ <b>4p</b>
Индий	In	49 $KLM4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ <b>5p</b>
Таллий	Ta	81 $KLMN5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$ <b>6p</b>

Таблица 24.6. Элементы с одним оптическим  $p$ -электроном



основного состояния приведены в табл.24.6.

О формировании оболочек бора и алюминия мы писали выше.  $N$ -оболочка галлия образуется после меди ( $4s$ ) и цинка ( $4s^2$ ) на основе заполненной  $M$ -оболочки. В периодической системе галлий появляется «на своём месте»: после конкуренции  $3d$ - и  $4s$ -состояний у элементов от калия до никеля включительно, у меди возникает «ожидаемый»  $4s$ -электрон поверх замкнутых  $KLM$ -оболочек.

Индий стоит после кадмия, внешняя оболочка которого состоит из двух эквивалентных  $5s$ -электронов поверх заполненной подоболочки  $4d^{10}$  палладия. Атомный номер индия на такую же величину (18) превышает номер галлия, как галлий отстоит от алюминия. Причиной является конкуренция  $5s$ - и  $(4d+4f)$ -состояний, в силу которой  $4f$ -электроны впервые появляются только у церия  $Ce$  ( $Z=58$ ). Поэтому между  $5p$ -электроном индия и  $4p$ -электроном галлия находятся пять электронов  $4p$  (от германия до криптона), десять  $4d$ -электронов палладия и два  $5s$ -электрона кадмия (состояния  $4f$  отсутствуют).

Заполнение оболочки  $4f$  заканчивается у иттербия ( $Z=70$ ). Затем заполняется оболочка  $5d$  и конфигурация  $5d^{10}$  впервые появляется у золота  $Au$  ( $Z=79$ ). Напомним, что подоболочка  $6s$  начала заполняться ещё у цезия, и с  $Z=55$  и далее на ней находятся один, либо два электрона. В частности, золото имеет конфигурацию  $KLMN5s^25p^65d^{10}6s$ . Далее от ртути  $Hg$  ( $Z=80$ ) до радона  $Rn$  ( $Z=86$ ) идёт заполнение подоболочек  $6s$  и  $6p$ . Последовательность конфигураций полностью аналогична заполнению подоболочек  $2s$ ,  $2p$  от бериллия до неона. То же самое справедливо для заполнения оболочек  $5s$  и  $5p$  от кадмия  $Cd$  ( $Z=48$ ) до ксенона  $Xe$  ( $Z=54$ ). Теперь мы можем подсчитать число химических элементов от индия до таллия: у пяти, от олова до ксенона, заполняется оболочка  $5p$  и ещё 26 мест занимает заполнение оболочек  $4f$ ,  $5d$  и  $6s$ , всего 31 элемент.

Состояние атома полностью определяется его единственным валентным  $p$ -электроном, так как все моменты всех замкнутых оболочек равны нулю. Таким образом, в основном состоянии бора реализуется терм  $^2P^o$ . Оболочка  $2p$  в данном случае заполнена менее, чем наполовину, поэтому самым нижним уровнем является  $^2P^o_{1/2}$ . Расстояние между уровнями  $^2P_{1/2, 3/2}$ , обусловленное спин-орбитальным взаимодействием, быстро возрастает с увеличением порядкового номера элемента. У бора оно составляет всего  $16 \text{ см}^{-1}$ , а у таллия доходит уже до  $7793 \text{ см}^{-1}$ . Одна компонента резонансной линии таллия находится в видимой области, а другая — в ультрафиолетовой. При столь больших расщеплениях становится заметным отклонение от  $LS$ -связи.

Правилами отбора для дипольного излучения разрешены дублетные переходы  $np^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow (n+1)s^2S_{1/2}$  и триплеты  $p^2P_{1/2, 3/2} \rightarrow d^2D_{3/2, 5/2}$ . Для всех элементов ряда, кроме бериллия существуют переходы  $p \rightarrow d$  без изменения главного квантового числа  $n$ . Существует также ряд конфи-

гураций, соответствующих возбуждению одного из  $s$ -электронов, например,  $nsnp^2$ ,  $nsnpn's$ ,  $nsnpn'd$ . Полный спин системы из трёх электронов может иметь два значения:  $1/2$  и  $3/2$ . Соответственно, возможны дублетные и квартетные термы.

Конфигурации ионов  $B^+$ ,  $Al^+$ , ... такие же, как у атомов щелочноземельных элементов и имеют аналогичные с ними спектры.

**Расщепление терма основного состояния.** Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению терма  $n^2P^o$  основного состояния на уровни  ${}^2P_{1/2}^o$  и  ${}^2P_{3/2}^o$ . Величина расщепления  $\Delta E_{nP}$  быстро растёт вдоль изоэлектронной последовательности. Например, для ионов SXII и ArXIV изоэлектронной последовательности бора  $\Delta E_{2P}$  составляет несколько электронвольт, и переходы попадают в оптическую область спектра, с длинами волн, соответственно,  $7536 \text{ \AA}$  и  $4412 \text{ \AA}$ . А в случае иона железа FeXXII она оказывается больше  $14 \text{ эВ}$ . Уровни одного терма имеют одинаковую чётность, поэтому электрические дипольные переходы между ними запрещены. Все они осуществляются, в основном, по каналу магнитного дипольного излучения.

Некоторые из таких переходов называют «корональными», так как они видны в спектре солнечной короны. Условия в ней весьма благоприятны для излучения магнитного типа. Так, сравнительно низкая плотность,  $n_e \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$ , в значительной степени понижает вероятность «тушения» возбуждённого уровня безызлучательным электронным ударом. В то же время высокая температура короны,  $(2 \div 4) \cdot 10^6 \text{ К}$ , обеспечивает присутствие в ней высокозарядных ионов, для которых величина расщепления соответствует оптическому диапазону спектра. Знаменитая «зелёная» корональная линия  $\lambda = 5303 \text{ \AA}$ , открытая Харкнессом в 1869 г., принадлежит иону FeXIV изоэлектронной последовательности алюминия.

### Конфигурация $p^5$

Конфигурацию такого типа имеют галогены фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I) и астат (At). Их список приведён в табл. 24.7. Энергетичес-

Элемент	$Z$	Конфигурация	
Фтор	F	9	$[Be]2p^5$
Хлор	Cl	17	$[Ne]3s^23p^5$
Бром	Br	35	$KLM4s^24p^5$
Йод	I	53	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$
Астат	As	85	$KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^5$

Таблица 24.7. Элементы с пятью валентными  $p$ -электронами

кая структура конфигураций  $p^1$  и  $p^5$  во многом сходны и различаются

лишь в некоторых деталях. Например, конфигурация  $p^5$  имеет обратное мультиплетное расщепление. Величина расщепления основного терма также быстро растёт вдоль изоэлектронной последовательности. Так, наблюдается «красная» корональная линия  $\lambda=6374 \text{ \AA}$ , которая возникает в результате перехода  $3^2P_{1/2}^o \rightarrow 3^2P_{3/2}^o$  иона железа FeX, принадлежащего изоэлектронной последовательности хлора. В ультрафиолетовом участке оптического диапазона можно увидеть линию  $\lambda=3329 \text{ \AA}$ , соответствующую переходу  $2^2P_{1/2}^o \rightarrow 2^2P_{3/2}^o$  иона CaXII.

### Конфигурации $p^2, p^3, p^4$

Все рассмотренные выше химические элементы объединяет одна важная особенность. А именно, электронные конфигурации основного состояния содержат *ровно один терм*. Теперь мы перейдём к рассмотрению элементов с более сложной энергетической структурой, в основном состоянии которых одной конфигурации соответствует *несколько* термов. В таблицах 24.8, 24.9 и 24.10 собраны сведения о химических элементах с электронными конфигурациями  $p^2, p^3, p^4$ . Согласно разделу 23.4, в

Элемент		$Z$	Конфигурация
Углерод	C	6	[Be] $2p^2$
Кремний	Si	14	[Ne] $3s^23p^2$
Германий	Ge	32	$KLM4s^24p^2$
Олово	Sn	50	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$
Свинец	Pb	82	$KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^2$

Таблица 24.8. Элементы с двумя валентными  $p$ -электронами

Элемент		$Z$	Конфигурация
Азот	N	7	[Be] $2p^3$
Фосфор	P	15	[Ne] $3s^23p^3$
Мышьяк	As	33	$KLM4s^24p^3$
Сурьма	Sb	51	$KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^3$
Висмут	Bi	83	$KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$

Таблица 24.9. Элементы с тремя валентными  $p$ -электронами

каждой из них есть по три терма. Термы, принадлежащие одной конфигурации, имеют одну и ту же чётность, поэтому радиационные переходы между ними по каналу  $E1$  запрещены. Их резонансные потенциалы относительно велики, и возбуждённые состояния, как и в случае водорода и гелия, группируются вблизи границы ионизации. Радиационные переходы между термами основной конфигурации происходят, главным образом, за счёт отклонений от схемы  $LS$ -связи. Их вероятности невелики, они лежат в диапазоне от  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  до  $100 \text{ с}^{-1}$ . Тем не менее, в

Элемент	$Z$	Конфигурация
Кислород	O	8 [Be] $2p^4$
Сера	S	16 [Ne] $3s^23p^4$
Селен	Se	34 $KLM4s^24p^4$
Теллур	Te	52 $KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$
Полоний	Po	84 $KLMN5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$

Таблица 24.10. Элементы с четырьмя валентными  $p$ -электронами

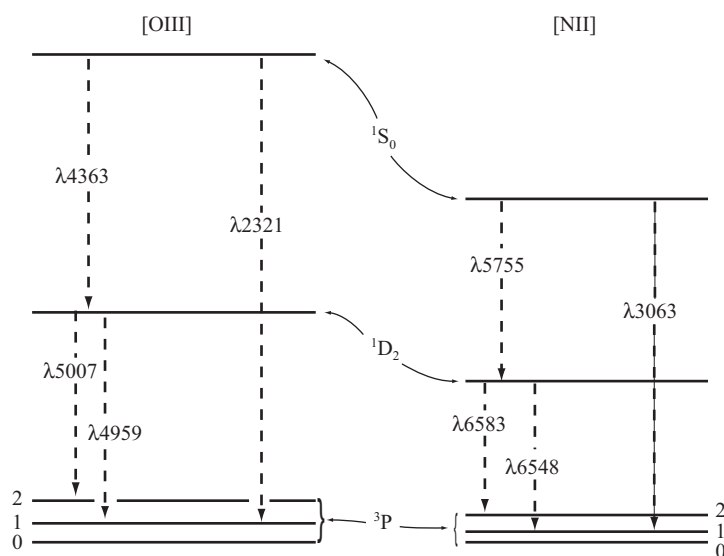


Рис. 24.2. Переходы между термами основной конфигурации.

разреженных областях межзвёздной среды, где электронная плотность не превышает  $10^4 \text{ см}^{-3}$ , тушение уровней электронным ударом не подавляет до конца излучение в запрещённых линиях, и они являются одними из самых ярких компонент в спектре газовых туманностей. На рис.24.2 приведена схема переходов между термами основной конфигурации для двух ионов изоэлектронной последовательности углерода: [OIII] и [NII]. Два перехода с уровня  $^1D_2$  называют *небулярными*, их линии являются одними из наиболее ярких в спектрах газовых туманностей. Переходы  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$  носят имя *авроральных*, они наблюдаются в спектре ночного неба. Линии перехода  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  называются *трансавроральными*, обычно они находятся в ультрафиолетовом диапазоне.

## 24.6 Химические элементы с $d$ -электронами

Схема заполнения уровней после аргона значительно усложняется по сравнению с табл.24.1. Конкуренция  $4s$ - и  $3d$ -состояний приводит к появлению химических элементов с весьма сложными закономерностями в расположении спектральных линий. Например, в спектре железа присутствует множество линий, и чем выше чувствительность аппаратуры и разрешающая способность спектрографа, тем больше число наблюдаемых переходов: оно может достигать многих тысяч. Линии элементов группы железа весьма многочисленны в спектрах звёзд, температура которых лежит в диапазоне от 4000К до 7000К. Они также наблюдаются в спектрах газовых туманностей.

Строение электронных оболочек химических элементов до аргона включительно рассмотрено в предыдущей главе. Если бы они и дальше формировались тем же образом, то в третьем периоде было 18 элементов, причём в последних десяти происходило бы заполнение  $d$ -оболочки. В действительности он состоит всего из восьми элементов, заканчивается на аргоне, а дальше — у калия и кальция появляются не  $3d$ -, а  $4s$ -электроны. Причина, по которой уровень  $4s$  может быть расположен ниже уровня  $3d$ , нам известна ещё из раздела о щелочных элементах. В рамках модели Бора-Зоммерфельда, орбита с нулевым моментом имеет максимальный эксцентриситет и валентный электрон глубоко внедряется в остов. Следовательно, увеличивается их энергия взаимодействия, что приводит к понижению уровня. Таким образом, у калия и кальция заполняется  $4s$ -подоболочка. Но у неё всего две вакансии, поэтому начиная со скандия заполняется  $3d$ -подоболочка.

Заполнение  $3d$ -подоболочки титана и ванадия происходит обычным образом. Но у хрома появляется особенность: один из электронов перейдет с  $4s$ - на  $3d$ -подоболочку. Это связано с тем фактом, что наполовину заполненная подоболочка тоже обладает некоторой степенью устойчивости, поэтому атом стремится перейти на неё. У марганца  $4s$ -подоболочка снова заполнится и дальше вплоть до меди будет заполняться  $3d$ -подоболочка. Электроны меди стремятся её заполнить полностью, поэтому снова один из электронов перейдет с  $4s$ - на  $3d$ -подоболочку.

II, наконец, у цинка заполнены и  $4s$ - и  $3d$ -подоболочки.

$Z$	элемент	конфигурация	уровень
19	K	$3p^6 4s$	$^2S_{1/2}$
20	Ca	$3p^6 4s^2$	$^1S_0$
21	Sc	$3d 4s^2$	$^2D_{3/2}$
22	Ti	$3d^2 4s^2$	$^3F_2$
23	V	$3d^3 4s^2$	$^4F_{3/2}$
24	Cr	$3d^5 4s$	$^7S_3$
25	Mn	$3d^5 4s^2$	$^6S_{5/2}$
26	Fe	$3d^6 4s^2$	$^5D_4$
27	Co	$3d^7 4s^2$	$^4F_{9/2}$
28	Ni	$3d^8 4s^2$	$^3F_4$
29	Cu	$3d^{10} 4s$	$^2S_{1/2}$
30	Zn	$3d^{10} 4s^2$	$^1S_0$

Составим таблицу распределения элементов по периодам. В последнем столбце указано число элементов в периоде, для последнего периода это число взято в скобки так как еще не удалось получить все элементы этого периода. Внизу слева от символа элемента указывается его заряд.

$1s^2$	${}_1\text{H}$	—	${}_2\text{He}$	2
$2s^2 2p^6$	${}_3\text{Li}$	—	${}_{10}\text{Ne}$	8
$3s^2 3p^6$	${}_{11}\text{Na}$	—	${}_{18}\text{Ar}$	8
$4s^2 3d^{10} 4p^6$	${}_{49}\text{K}$	—	${}_{36}\text{Kr}$	18
$5s^2 4d^{10} 5p^6$	${}_{37}\text{Rb}$	—	${}_{54}\text{Xe}$	18
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	${}_{55}\text{Cs}$	—	${}_{86}\text{Rn}$	32
$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$	${}_{87}\text{Fr}$	—	?	(32)

Каждый период, кроме первого, начинается со щелочного металла и заканчивается инертным газом. У лантаноидов идет заполнение  $4f$ -подоболочки. Происходит оно еще более сложным образом, чем в тех случаях, которые мы рассмотрели.  $5f$ - подоболочка заполняется у актиноидов. В этом случае наблюдается конкуренция  $7s$ ,  $6d$  и  $5f$  электронов. Причем элементы этого класса настолько похожи друг на друга, что порой их трудно химически различить.

В таблице 24.11 собраны сведения о конфигурациях основных состояний атомов и первых двух ионов элементов от скандия до цинка. Римские цифры в первом столбце означают состояние ионизации: I — атом, II и III, соответственно, первый и второй ионы. Хорошо видно, что, в отличие от элементов первых трёх периодов, здесь структура уровней иона элемента с номером  $Z$  и атома с номером  $Z-1$  сильно различаются. Например, первый ион железа имеет иную конфигурацию электронов, чем атом марганца, а конфигурация второго иона железа отличается от конфигурации хрома. Поэтому спектры элементов группы железа весьма

Таблица 24.11. Ионы и атомы с достраивающейся оболочкой

	Элемент				
	Sc	Ti	V	Cr	Mn
I	$3d4s^2\ ^2D$	$3d^24s^2\ ^3F$	$3d^34s^2\ ^4F$	$3d^54s\ ^7S$	$3d^54s^2\ ^6S$
II	$3d4s\ ^3D$	$3d^24s\ ^4F$	$3d^4\ ^5D$	$3d^5\ ^6S$	$3d^54s\ ^7S$
III	$3d\ ^2D$	$3d^2\ ^3F$	$3d^3\ ^4F$	$3d^4\ ^5D$	$3d^5\ ^6S$
	Элемент				
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
I	$3d^64s^2\ ^5D$	$3d^74s^2\ ^4F$	$3d^84s^2\ ^3F$	$3d^{10}4s\ ^2S$	$3d^{10}4s^2\ ^1S$
II	$3d^64s\ ^6D$	$3d^8\ ^3F$	$3d^9\ ^2D$	$3d^{10}\ ^1S$	$3d^{10}4s\ ^2S$
III	$3d^6\ ^5D$	$3d^7\ ^4F$	$3d^8\ ^3F$	$3d^9\ ^2D$	$3d^{10}\ ^1S$

разнообразны. Заполнение оболочек вторых ионов полностью идёт по принципу элементов от водорода до аргона. Этот факт говорит о роли кулоновского взаимодействия в формировании оболочек.

Присутствие  $d$ -электронов в основной конфигурации приводит к значительному усложнению спектров: в табл.24.11 есть D- и даже F-термы. Им соответствуют многочисленные уровни, дающие богатую структуру спектральных мультиплетов. Элементы группы железа имеют мультиплетную структуру, аналогичную системам, рассмотренным в предыдущих главах. Внешняя сложность их спектров обусловлена наложением линий разных мультиплетов.

В качестве примера рассмотрим атом самого обильного в космосе элемента этой группы — железа. Его основные свойства типичны для всей группы. В видимой и близкой ультрафиолетовой области спектр железа содержит несколько тысяч линий, порядок расположения которых установить весьма не просто. Представление о линиях железа даёт рис. 24.3, на котором приведён сравнительно короткий участок спектра, от  $3600\text{Å}$  до  $3800\text{Å}$ . Числа сверху обозначают длину волны в ангстремах. Спектры звёзд и спектр железной дуги в лаборатории весьма разли-



Рис. 24.3. Участок спектра железной дуги

чаются. Это объясняется тем, что в звёздах мы наблюдаем, главным

образом, абсорбционные линии, а в лаборатории — эмиссионные. Мультиплеты, наиболее сильные в поглощении, могут оказаться слабыми в эмиссии, и наоборот. Следовательно, в эмиссии и в абсорбции мы, чаще всего, видим разные мультиплеты.