

## ЛЕКЦИЯ 9

### ГЛАВА 7. АТОМ ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

#### § 7.1. Магнитное квантовое число

В теории Шредингера магнитное квантовое число  $m_l$ , умноженное на  $\hbar$ , представляет собой компоненту момента импульса в направлении произвольной координаты, например, вдоль оси  $z$  [7]. Это накладывает ограничения на сам момент импульса, для которого возможны лишь определенные направления в этой координатной системе, выбранные из заданного дискретного множества направлений, которые определяются допустимыми значениями  $m_l$ . Это выражается в так называемом пространственном квантовании момента импульса.

Если выбрать для выражения  $\psi$ -функции полярные координаты, то она должна быть непрерывна, однозначно определена и иметь период  $2\pi$  по углу  $\varphi$ . Это означает, что  $L_z = m_l \hbar$ , где  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ .

Из этого следует, что собственные функции, связанные с собственными значениями  $L_z$  определяются соотношением  $\Phi = Ae^{im\varphi}$ , где  $A$  – постоянная, значение которой может быть получено из условия нормировки  $\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = 1$ . Тогда допустимые значения  $z$ -компоненты орбитального момента импульса:

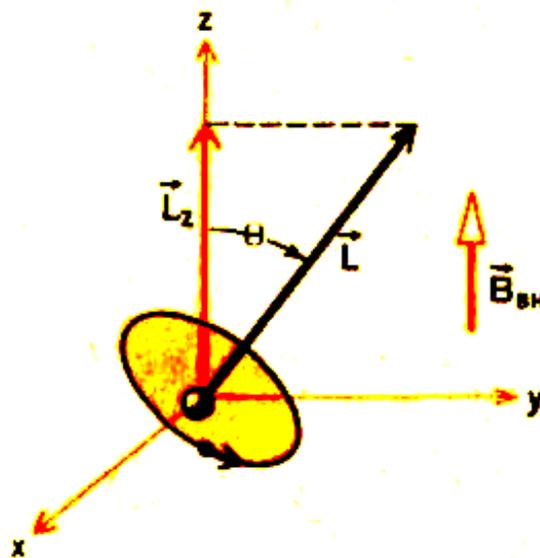
$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (7.1)$$

(Подробнее см. в § 7.9).

Полярный угол вектора полного момента импульса может теперь принимать только те значения, которые удовлетворяют условию:

$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l \hbar}{\hbar \sqrt{l(l+1)}} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}}. \quad (7.2)$$

Графически это показано на **рис. 88 и 89**.



**Рис. 88.** Возможные углы для вектора полного момента импульса

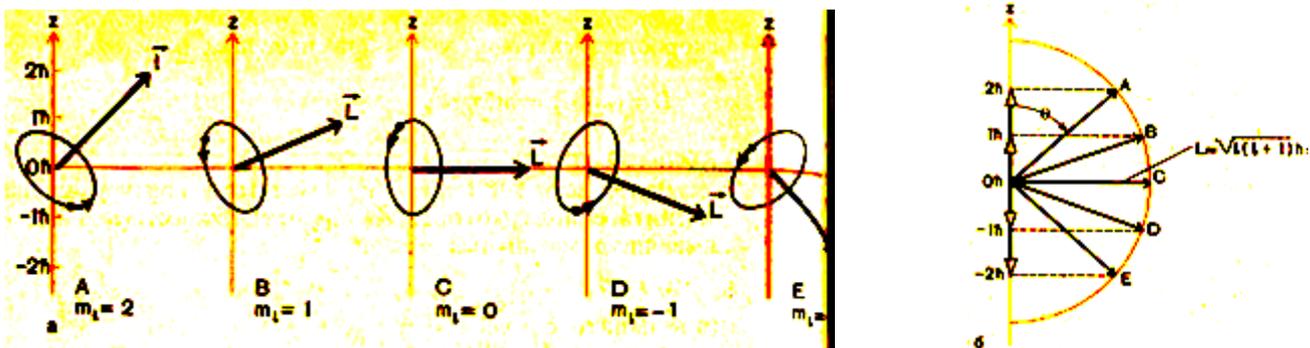


Рис. 89

Интересно отметить, что для очень больших значений момента импульса, когда  $l \gg 1$ ,  $l(l+1) \approx l^2$ , уравнение (7.1) преобразуется к виду  $L = l\hbar$ , в этом случае разность между последовательными значениями момента импульса мала по сравнению с полным моментом и спектр разрешенных значений  $L$  стремится к сплошному. Однако условия, налагаемые на  $L_z$ , продолжают оставаться в силе. Максимальное значение  $m_l$  равно  $\pm l$ . Для больших значений  $l$  уравнение (7.2) принимает вид:

$$\cos\theta = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} = \pm \frac{l}{\sqrt{l(l+1)}} \approx \pm 1,$$

т. е. по существу все ориентации вектора момента импульса, заключенные между 0 и  $\pi$ , возможны. (**Принцип соответствия**)

В квантовой механике  $\hbar$  представляет собой универсальную единицу момента импульса.

## § 7.2. Атом во внешнем магнитном поле

В 1892 г. Питер Зееман работал в Лейденском университете и занимался проблемами оптической спектроскопии [7]. В одном из экспериментов он обнаружил, что ярко-желтые линии в спектре пламени натрия заметно уширяются, когда пламя находится между полюсами мощного электромагнита. Х. А. Лоренц, проанализировав этот результат на основе разработанной им электронной теории, высказал предположение, что спектральные линии, обнаруживающие уширение, должны быть поляризованы. При наблюдении в направлении, перпендикулярном линиям индукции поля, Зееман обнаружил, что для крайних частей спектральных линий плоскость поляризации была параллельна направлению вектора индукции внешнего магнитного поля, а для центральной части перпендикулярна ему. Совершенствование спектроскопических методов позволило исследовать структуру линий, полученных Зееманом. Оказалось, что они состоят, в свою очередь, из трех линий, поляризованных так, как было показано выше. Такая группа из трех линий известна под названием *триплета Лоренца*.

На рис. 90 схематически изображен атом водорода, находящийся в сильном внешнем магнитном поле с индукцией  $B_{\text{вн}}$ . Магнитный дипольный момент  $\mu_l$  кругового тока, ассоциируемого с электроном, движущимся по орбите вокруг протона, взаимодействует с внешним магнитным полем. Потенциальная энергия,

связанная таким взаимодействием, равна в этом случае:

$$\mu_l = \frac{eL}{2m} = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)}, \text{ где } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = \beta. \quad (7.3)$$

$$\Delta U_m = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}_{\text{вн}} = \mu_l B_{\text{вн}} \cos(\pi - \theta),$$

или

$$\Delta U_m = \mu_l B_{\text{вн}} \cos \theta. \quad (7.4)$$

Если использовать значение  $\mu_l = \frac{e}{2m} L = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)}$ , то потенциальная энергия, приобретаемая атомом таким взаимодействием, может быть записана в виде

$$\Delta U_m = \frac{e}{2m} L B_{\text{вн}} \cos \theta = \frac{e}{2m} \vec{L} \cdot \vec{B}_{\text{вн}}, \quad (7.5)$$

или, так как орбитальный момент импульса электрона  $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ :

$$\Delta U_m = \frac{e\hbar}{2m} \sqrt{l(l+1)} B_{\text{вн}} \cos \theta = \mu_B \sqrt{l(l+1)} B_{\text{вн}} \cos \theta;$$

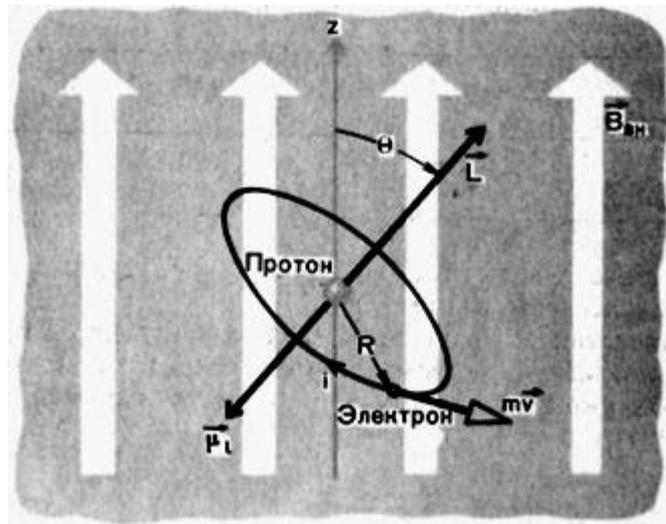


Рис. 90. Атом водорода во внешнем магнитном поле

В результате полная энергия атома водорода в магнитном поле равна:

$$E_{n,l,m_l} = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \mu_B \sqrt{l(l+1)} B_{\text{вн}} \cos \theta, \quad (7.7)$$

где первый член представляет собой энергию кулоновского взаимодействия между электроном и протоном, а второй – энергию взаимодействия между внешним магнитным полем и магнитным дипольным моментом циркулирующего электрона.

Отметим, что полная энергия записана с использованием трех квантовых чисел, что указывает также на зависимость энергии от магнитного квантового числа  $m_l$ . Действительно, из уравнения (7.6) и условия  $L_z = m_l \hbar$  имеем:

$$\cos \theta = \frac{L_z}{L} = \frac{m_l \hbar}{\hbar \sqrt{l(l+1)}} = \frac{m_l}{\sqrt{l(l+1)}} \Rightarrow$$

выражение для энергии принимает следующий вид:

$$E_{n,l,m_l} = -\frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \mu_B m_l B_{\text{вн}} \quad (7.8)$$

Полученный результат дает возможность объяснить влияние магнитного поля на энергетические уровни атома. При  $B_{\text{вн}} = 0$  (внешнее поле отсутствует) энергетический уровень определяется только первым членом. Как только индукция становится достаточно большой, второй член начинает играть существенную роль, появляется необходимость учитывать различные допустимые значения  $m_l$ . Напомним, что при заданных  $n$  и  $l$  имеется  $2l + 1$  возможных значений для  $m_l$  ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ). Каждому допустимому значению  $m_l$  соответствует некоторое значение  $E_{n,l,m}$ , что означает расщепление первоначального энергетического уровня на  $2l + 1$  уровней.

### § 7.3. Нормальный эффект Зеемана

Время жизни атома, находящегося в возбужденном состоянии, очень мало и имеет значение порядка  $10^{-8}$  с [7]. Атом покидает такое состояние, переходя в состояние с более низкой полной энергией и другим квантовым числом. Потеря энергии, которая равна разности энергии уровней, соответствующих двум состояниям, может осуществляться любым способом, но с соблюдением закона сохранения энергии. Часто это происходит путем излучения фотона с частотой

$$\nu = \frac{E_i - E_j}{h} \quad (E_j < E_i), \quad (7.9)$$

где  $E_i$  и  $E_j$  – полная энергия соответственно начального и конечного состояний. Переход может происходить самопроизвольно и беспорядочно по времени, поэтому предсказать точно момент перехода невозможно. Однако, основываясь на квантовой теории, можно вычислить вероятность перехода в единицу времени. Результат таких вычислений содержат некоторые правила, с помощью которых можно определить, как меняются квантовые числа  $l$  и  $m_l$  при переходе с уровня энергии  $E_i$  на уровень  $E_j$ . Например, изменения

$$\begin{aligned} \Delta l &= l_i - l_j = \pm 1 \\ m_l &= (m_l)_i - (m_l)_j = 0, \text{ или } m_l = \pm 1, \end{aligned} \quad (7.10)$$

представляют собой *правила отбора* или некоторые ограничения на квантовые числа, при наличии которых вероятность перехода в единицу времени особенно велика (приближается к единице). Такие переходы называют *допустимыми переходами*. Другие правила отбора могут быть получены для значительно более низких значений вероятности перехода (порядка  $10^{-6}$  с<sup>-1</sup>); эти правила отбора определяют *запрещенные* (в той или иной степени) *переходы*. Понятно, что если энергия по тем или иным причинам может испускаться только через запрещенные переходы, то время жизни атомов в возбужденных состояниях будет исключительно велико по сравнению с временем жизни для допустимых переходов. Подобные случаи имеют место в спектрах очень разреженных облаков горячего газа в звездных атмосферах или в туманностях, создаваемых сверхновыми звездами.

Для главного квантового числа  $n$  правил отбора не существует, должно лишь выполняться требование, чтобы  $E_j$  было меньше  $E_i$ .

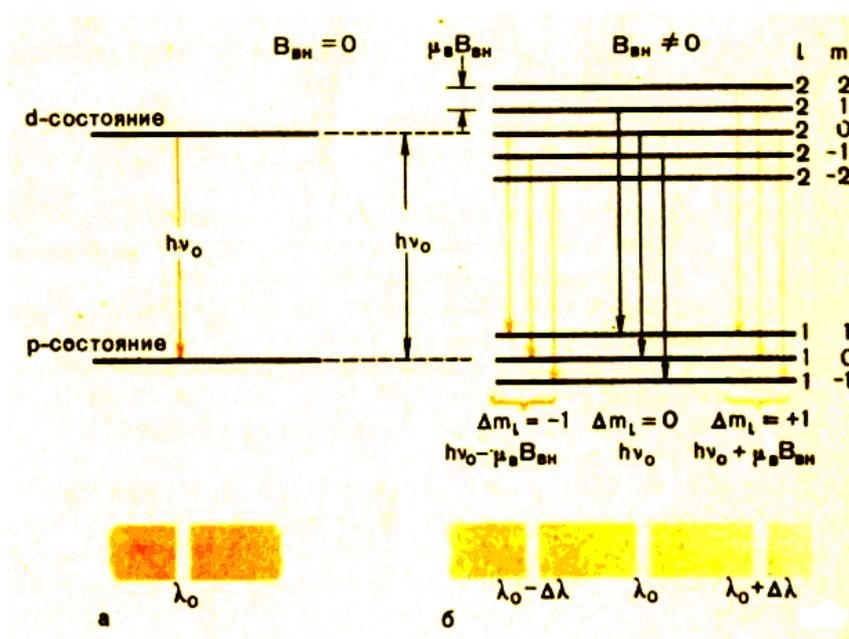
В качестве примера использования правил отбора в случае допустимых переходов рассмотрим возможные переходы в водородоподобном атоме между состояниями  $d$  ( $l=2$ ) и  $p$  ( $l=1$ ). Эти переходы схематически показаны на **рис. 91 а**,

когда внешнее магнитное поле отсутствует, и на **рис. 91 б**, когда индукция внешнего магнитного поля отлична от нуля. Видно, что при  $B_{\text{вн}} = 0$  возможен только один переход. Энергия испущенных фотонов определяется по формуле Бора:

$$\Delta E = h\nu_0, \quad (7.11)$$

при этом длина волны соответствующей спектральной линии равна  $\lambda_0 = c/\nu_0$ .

При таком переходе квантовое число  $l$  изменяется от 2 до 1, т. е.  $\Delta l = 1$ . Под действием внешнего магнитного поля прежние энергетические уровни расщепляются так, как показано на **рис. 89 б**. Состояние  $d$  ( $l = 2$ ) расщепляется на пять подуровней, поскольку  $m_l$  может принимать значения  $-2, -1, 0, +1, +2$ . Состояние  $p$  ( $l = 1$ ) расщепляется на три уровня для  $m_l$ , равного  $-1, 0, +1$ .



**Рис. 91.** Расщепление уровней в эффекте Зеемана

В первой группе из трех возможных допустимых переходов, соответствующих правилу отбора  $\Delta l = 1$  и  $\Delta m_l = -1$ , каждый переход сопровождается высвобождением одинаковой энергии:

$$h\nu = h\nu_0 - \mu_B B_{\text{вн}}. \quad (7.12)$$

Частота и длина волны соответствующей спектральной линии равны:

$$\nu = \nu_0 - \frac{\mu_B B_{\text{вн}}}{h}$$

и

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\nu_0 - \mu_B B_{\text{вн}} / h}.$$

Во второй группе переходов с правилами отбора  $\Delta l = +1, \Delta m_l = 0$  при переходах высвобождается энергия  $h\nu_0$ . Частота и длина волны соответствующей спектральной линии равны  $\nu_0$  и  $\lambda_0 = c/\nu_0$ , т. е. имеют такие же значения, как и в случае, когда  $B_{\text{вн}} = 0$ .

Наконец, в третьей группе переходов высвобождается фотон с энергией

$$h\nu = h\nu_0 + \mu_B B_{\text{вн}}, \quad (7.13)$$

с частотой

$$\nu = \nu_0 + \frac{\mu_b B_{\text{вн}}}{h}$$

и длиной волны

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\nu_0 + \mu_b B_{\text{вн}} / h}.$$

Первоначальная спектральная линия, следовательно, расщепляется на три компоненты с длинами волн:

$$\frac{c}{\nu_0 - \mu_b B_{\text{вн}} / h}, \quad \frac{c}{\nu_0}, \quad \frac{c}{\nu_0 + \mu_b B_{\text{вн}} / h}.$$

## § 7.4. Спин электрона

**Тонкая структура уровней и спин** [4]. Наблюдения атомных спектров с помощью спектрографов высокой разрешающей способности показали, например, что все линии в спектрах щелочных металлов состоят из двух очень близко расположенных линий. Этот факт легко объяснить, предположив, что все энергетические уровни, кроме  $s$ -уровней, имеют тонкую структуру – распадаются на два близко расположенных подуровня. В этом случае нужно признать, что, вопреки ранее полученному в квантовой механике результату, энергия электрона в атоме зависит не только от главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального квантового числа  $l$ . Расхождения предсказаний теории с результатами опытов удалось устранить после открытия спина электрона. *Спином* называется *собственный*, или *внутренний*, *момент импульса* элементарной частицы.

Гипотезу о существовании спина электрона высказали в 1925 г. Дж. Уленбек и С. Гаудсмит. Они предположили, что электрон можно представить в виде заряженного шарика, вращающегося вокруг своей оси. Вращающаяся заряженная частица эквивалентна круговому току, поэтому электрон должен обладать собственным магнитным полем (магнитным моментом). Дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования свойств электронов показали ошибочность представлений об электроне как вращающемся заряженном шарике. Классические представления неприменимы к элементарным частицам. Однако вывод о существовании собственного момента импульса (спина) у электрона и собственного магнитного поля, не связанного с движением по орбите, полностью подтвержден.

Модуль спина электрона определяется по формуле, аналогичной формуле (7.6) для модуля орбитального момента:

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad (7.14)$$

где  $s$  – *спиновое квантовое число*; оно имеет только одно значение:  $s = 1/2$ . Потому модуль спина электрона также имеет только одно значение:

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar. \quad (7.15)$$

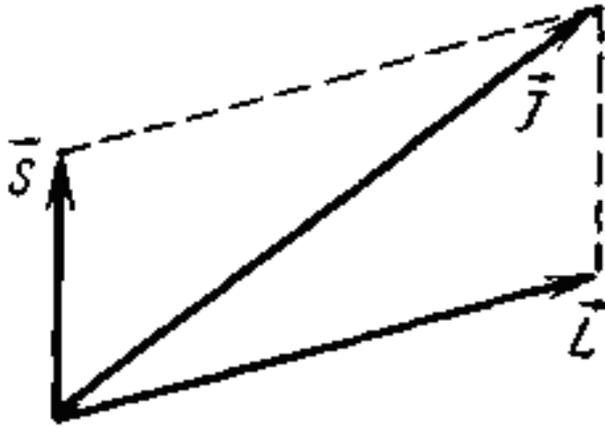


Рис. 92. Полный момент импульса атома

Проекция спинового момента на избранное в пространстве направление квантуется по правилу  $L_z = m\hbar$ . Следовательно, проекция спина электрона на избранную координатную ось Z может принимать только два значения:

$$S_z = \hbar/2 \text{ и } S_z = -\hbar/2. \quad (7.16)$$

В единицах постоянной Планка  $\hbar$  проекция спина на избранное в пространстве направление равна  $\pm 1/2$ , поэтому часто для краткости говорят, что электрон обладает спином  $1/2$ , или *полуцелым спином*.

### § 7.5. Полный момент импульса атома

Обнаружение собственного момента импульса (спина) электрона показало необходимость при рассмотрении поведения электрона в атоме использовать как наиболее полную его характеристику *полный момент импульса*  $\vec{J}$ , равный векторной сумме орбитального момента  $\vec{L}$  и спинового момента  $\vec{S}$  [4] (рис. 92):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (7.17)$$

Полный момент квантуется по общим правилам:

$$J = \hbar\sqrt{j(j+1)}, \quad (7.18)$$

где  $j$  – *внутреннее квантовое число*.

Изучение свойств атомов, в первую очередь их спектров, показало, что орбитальный и спиновый моменты электрона в атоме не могут быть ориентированы произвольно друг относительно друга. Проекция спина электрона на одну из координатных осей может быть только параллельной или антипараллельной проекции орбитального момента. Поэтому проекция полного момента может принимать значения

$$J_z = j\hbar, \quad (7.19)$$

где

$$j = l + s = l \pm 1/2. \quad (7.20)$$

Проекции полного момента на две другие оси не определены. Знак «плюс» соответствует параллельной ориентации проекций орбитального и спинового моментов, знак «минус» – антипараллельной их ориентации.

## Опыт Штерна-Герлаха

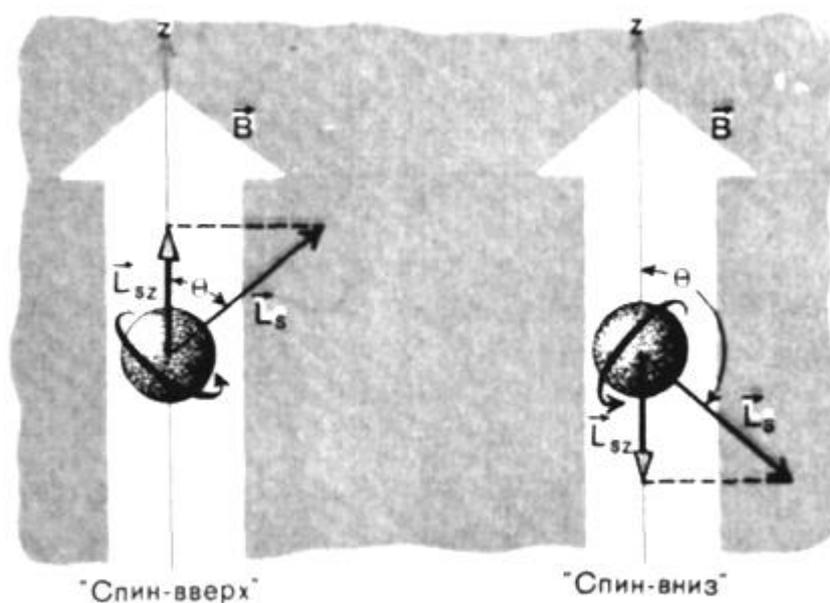


Рис. 93. Параллельная и антипараллельная ориентация спина

Прямое подтверждение наличия спина электрона следует из опыта Штерна и Герлаха [3]. Идея опыта состоит в следующем. Если магнитный диполь находится в однородном магнитном поле, то на него действует момент сил, но результирующая сила равна нулю.

При движении в таком поле диполь будет ориентироваться по полю, но траектория его не изменится. Если же диполь находится в неоднородном поле, то на его полюсы действуют различные силы и результирующая отлична от нуля. В таком поле траектория диполя будет зависеть от направления его дипольного момента. Сказанным можно воспользоваться для определения магнитных моментов атомов. Экспериментальная трудность решения задачи состояла в том, что необходимо было реализовать магнитное поле с неоднородностью, ощутимой на расстояниях порядка размеров атомов, т. е.  $\sim 1 \text{ \AA}$ . Этого удалось добиться с помощью магнитов со специально подобранными полюсными наконечниками.

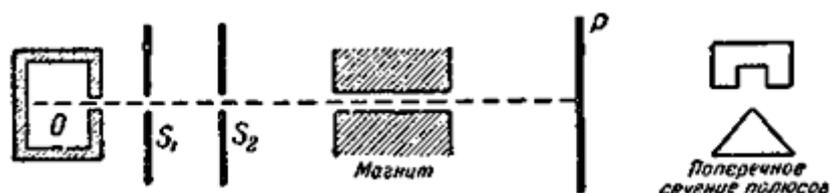


Рис. 94. Схема экспериментальной установки в опыте Штерна-Герлаха [5].

Источником атомного пучка служила маленькая электропечь, в которую помещалось вещество, подлежащее изучению.[7] Тонкий пучок атомов выделялся с помощью ряда диафрагм, пропускался сквозь сильно неоднородное магнитное поле и попадал на пластинку, на которой и осаждался. Тонкий штрих (след атомарного пучка в отсутствие магнитного поля) при наличии мощного неоднородного поля расщеплялся.

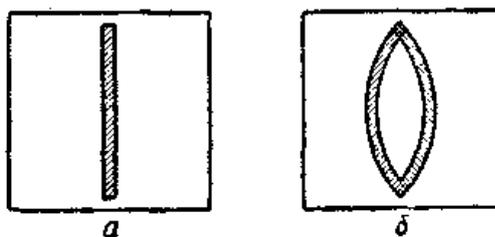


Рис. 95. Типичное изображение, получаемое на фотопластинке от пучка атомов серебра: а) без магнитного поля, б) с включенным магнитным полем [5].

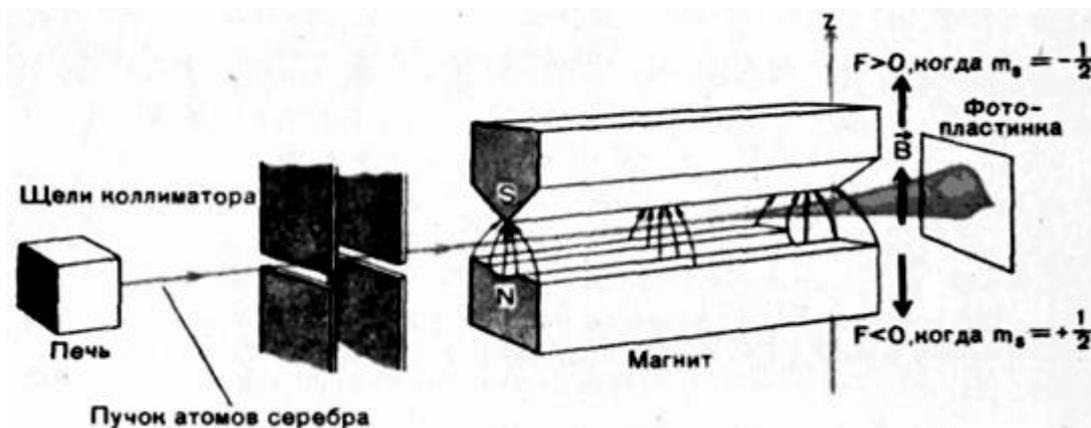


Рис. 96. Установка Штерна-Герлаха [7].

## § 7.6. Многоэлектронные атомы

**Принцип Паули** [4]. В атоме водорода из всех возможных стационарных состояний  $1S$ -состояние с квантовыми числами  $n = 1$  и  $l = 0$  является особенным. В этом состоянии, называемом основным, энергия электрона имеет минимальное значение из возможных, атом в этом состоянии может существовать неограниченно долго. Во всех остальных состояниях атом существует ограниченное время, порядка  $10^{-9} - 10^{-7}$  с, и самопроизвольно переходит в основное состояние с излучением фотона.

Можно предположить, что при образовании атома с зарядом ядра  $q = Ze$  все электроны в соответствии с принципом минимума энергии будут находиться в одном и том же состоянии с квантовыми числами  $n = 1$  и  $l = 0$ . В этом случае атомные спектры всех элементов были бы подобны спектру водорода. Но в действительности атомные спектры всех элементов существенно различны.

Изучение атомных спектров химических элементов показало, что в нейтральном невозбужденном атоме, содержащем  $Z$  электронов, лишь два из них находятся в состоянии с минимальной энергией. Остальные электроны находятся на более высоких энергетических уровнях и не переходят самопроизвольно на более низкие уровни неограниченно долгое время. Такое поведение электронов в атомах объяснил в 1925 г. В. Паули.

**Принцип Паули** утверждает, что в любой квантовой системе два и более электрона не могут находиться одновременно в одном и том же квантовом состоянии.

Состояние электрона в квантовой системе определяется четырьмя квантовыми числами:  $n, l, m, s$ . Следовательно, в квантовой системе не могут

существовать электроны, у которых были бы одинаковыми все четыре квантовых числа.

Принцип Паули – фундаментальный закон квантовой физики. Ему подчиняются не только электроны, но и любые другие частицы со спином  $1/2$  или другим полуцелым спином. Частицы с нулевым или целочисленным спином, например фотоны, мезоны, принципу Паули не подчиняются.

**Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.** Совместное действие принципа Паули и принципа минимума энергии системы определяет закономерности заполнения электронных оболочек в атомах и периодическую повторяемость химических свойств элементов.

Прежде всего отметим, что в многоэлектронных атомах из-за взаимодействия электронов между собой их энергия оказывается зависящей не только от главного квантового числа, но и от остальных трех квантовых чисел, в первую очередь от орбитального числа. Но преобладающим остается влияние главного квантового числа. Поэтому минимальной энергией обладают электроны в состоянии с главным квантовым числом, равным единице; большей энергией – в состояниях с  $n = 2, 3, 4$  и т. д. Сколько же электронов может находиться в состоянии с одним и тем же значением главного квантового числа?

Согласно принципу Паули, электроны с одним и тем же значением главного квантового числа должны отличаться друг от друга хотя бы одним из трех других квантовых чисел  $l$ ,  $m$  и  $s$ . Одному значению главного квантового числа  $n$  соответствует  $n$  значений орбитального квантового числа  $l$  (от  $n - 1$  до  $0$ ). Одному значению орбитального квантового числа  $l$  соответствует  $2l + 1$  значение магнитного числа  $m$  (от  $l$  до  $-l$ ). Отсюда общее число возможных состояний с одним и тем же значением главного квантового числа, но различными значениями орбитального и магнитного квантовых чисел равно  $n^2$ . Вместе с тем при одинаковых значениях трех квантовых чисел  $n$ ,  $l$  и  $m$  электроны могут отличаться значениями четвертого, т. е. спинowego квантового числа. Так как это число имеет два возможных значения ( $s = 1/2$  и  $s = -1/2$ ), то общее число различных квантовых состояний электрона с одним и тем же значением главного квантового числа равно  $2n^2$ .

Покажем, что для заданного главного квантового числа  $n$  существует  $n^2$  возможных состояний [7]. Для заданного  $n$  орбитальное квантовое число может принимать следующие  $n$ -значений:  $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ . Для каждого значения  $l$  магнитное квантовое число  $m_l$  имеет  $2l + 1$  значений:  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

Общее число  $N$  собственных функций или возможных состояний равно:

$$N = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = 1+3+5+\dots+(2n+1),$$

т. е. мы получили арифметическую прогрессию. Сумма членов арифметической прогрессии находится по формуле  $s = \frac{a+u}{2}n$ , где  $a$  – значение первого члена,  $u$  – значение последнего члена, а  $n$  – общее число членов прогрессии.

Тогда получаем:  $N = \frac{1+(2n-1)}{2}n = n^2$ . Поскольку спинное значение может

быть либо  $s = 1/2$ , либо  $s = -1/2$ , то полное число  $2n^2$ .

Совокупность электронов с одним и тем же значением главного квантового числа называют *электронной оболочкой*[4]. В зависимости от значений  $n$  эти оболочки обозначаются латинскими буквами (**табл. 7**).

Таблица 7

Главное квантовое число $n$	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение оболочки	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
Максимальное количество электронов в оболочке, $2n^2$	2	8	18	32	50	72	98

Электроны с одним значением орбитального квантового числа  $l$  образуют подоболочку, обозначаемую буквами  $s, p, d, f, g$  с указанием главного квантового числа:  $1s, 2s, 2p, 3d, 4f$  и т. д. Порядок заполнения электронных оболочек атомов химических элементов с порядковыми номерами от  $Z = 1$  до  $Z = 28$  представлен в таблице 8.

Таблица 8

Атомный номер элемента $Z$	Обозначение оболочки	<i>K</i>		<i>L</i>		<i>M</i>		<i>N</i>	
	Обозначение подоболочки	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$3d$	$4s$	$4p$
	Символ химического элемента	Число электронов на подоболочке							
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	—	—	—	—	—
11	Na	2	2	6	1	—	—	—	—
12	Mg	2	2	6	2	—	—	—	—
13	Al	2	2	6	2	1	—	—	—
14	Si	2	2	6	2	2	—	—	—
15	P	2	2	6	2	3	—	—	—
16	S	2	2	6	2	4	—	—	—
17	Cl	2	2	6	2	5	—	—	—
18	Ar	2	2	6	2	6	—	—	—
19	K	2	2	6	2	6	—	1	—
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	—
23	V	2	2	6	2	6	3	2	—
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1	—
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	—
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	—
27	Co	2	2	6	2	6	7	2	—
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2	—

Из таблицы видно, что до восемнадцатого элемента, аргона, заполнение электронных оболочек происходит в соответствии с основным правилом: сначала заполняются оболочки с меньшими значениями главного квантового числа, затем оболочки с большими его значениями. Однако при заполнении оболочек девятнадцатого и двадцатого элементов – калия и кальция – наблюдаются первые отклонения от этого правила. Девятнадцатый и двадцатый электроны располагаются не на  $3d$ -подоболочке, как можно было ожидать, а на  $4s$ -подоболочке. Таким образом, начинается заполнение четвертой оболочки до завершения заполнения третьей. Дело в том, что энергетические уровни  $3d$ -подоболочки оказываются выше уровня  $4s$ -подоболочки, поэтому только после заполнения более низкого  $4s$ -уровня начинается заполнение  $3d$ -уровней. В результате на внешней электронной оболочке атомов калия оказывается один электрон, как у атомов лития и натрия, на внешней оболочке атомов кальция – два электрона, как у атомов бериллия и магния.

Сходство строения электронных оболочек обуславливает сходство химических свойств элементов. Электрон на новой оболочке оказывается более удаленным от атомного ядра; кроме того, взаимодействие с ядром существенно ослабляется экранирующим действием полностью застроенных внутренних электронных оболочек. Поэтому литий, натрий, калий очень легко отдают один электрон при взаимодействиях с атомами химических элементов, имеющими незавершенную оболочку, – фтора, хлора, брома, кислорода, серы, селена. Поэтому же указанные металлы образуют положительные ионы, а неметаллы – отрицательные.

Полностью застроенные  $s$ - и  $p$ -подоболочки образуют очень устойчивую систему, подобную электронной оболочке атома гелия. Поэтому неон, аргон и криптон по химическим свойствам очень близки к гелию. Атомы этих элементов химически инертны, так как у них велика энергия связи электронов с ядром.

Нарушение «нормального порядка» заполнения электронных оболочек в области от девятнадцатого до двадцать восьмого элемента таблицы Менделеева приводит к некоторым особенностям в распределении элементов по их химическим свойствам. Например, легко объясняется близость химических свойств таких элементов, как железо, кобальт и никель. У этих трех элементов (табл. 8) одинаковое строение внешней  $N$ -оболочки, содержащей по два электрона в  $4s$ -состоянии. Отличаются друг от друга атомы этих трех химических элементов только количеством электронов на внутренней  $M$ -оболочке, причем эти электроны все заполняют одну  $3d$ -подоболочку.