і *б*-підгрупа галогенів. Елементи однієї підгрупи мають подібні властивості, але у залежності від того, у якій підгрупі вони знаходяться по різному змінюють свої властивості при збільшенні атомного номера Z. Так у *а*-підгрупі збільшення Z супроводжується збільшенням хімічної активності елементів, тоді як у *б*-підгрупі - навпаки зменшенням. Горизонтальні рядки таблиці називаються періодами й позначаються арабськими цифрами. Всередині кожного періоду спостерігається плавна зміна властивостей від активних металів до неметалів і інертних газів. У періодах, починаючи з 6-го, знаходяться близькі за властивостями групи з 14 елементів, які називаються лантаноїдами (Z=57-71) і актиноїдами (Z=89-103).

З розвитком атомної фізики стали відомі факти, які *свідчать, що властивості* атомів залежать від кількості електронів у його складі і їх розподілу між окремими оболонками атомів:

- *атомний номер Z у періодичній системі елементів характеризує заряд ядра або кількість електронів в атомі;*
- *спостерігається чергування мультиплетності від парної до непарної при збільшенні Z;*
- *властивості іонів $A^+(Z)$ подібні до властивостей атома A(Z-1) з атомним номером на одиницю меншим.*

Скористаємося тепер моделлю атомів, у якій знехтуємо спін-орбітальною взаємодією. У цьому випадку стаціонарний стан електрона в атомі визначається квантовими числами n, ℓ, m_ℓ, m_s. Послідовність заповнення електронних станів атома визначається *двома принципами:*

- ***принципом виключення Паулі**, згідно якого в атомі може бути лише один електрон із даним набором чотирьох квантових чисел;*
- ***принципом мінімуму енергії**, згідно якого при заданому числі електронів в атомі заповнюються стани з мінімальною енергією.*

Вони допомагають знаходити розподіл електронів між електронними оболонками атома – станами з однаковими квантовими числами - головним n і орбітальним ℓ, який називається *електронною конфігурацією.* Для раціонального наведення електронної конфігурації користуються відповідними квантовими числами n, ℓ, m_ℓ, m_s, біля яких вказують кількість електронів на оболонці, наприклад, $1s^2 2s^2 2p^1$, тощо.

Спочатку повинні заповнюватись стани з найменшими квантовими числами, бо абсолютні значення енергії цих стаціонарних станів найбільші. Кількість станів при заданих квантових числах обмежена:

(1) у стані з 4-ма квантовими числами n, ℓ, m_l, m_s за принципом Паулі може знаходитись лише один електрон;

(2) у стані з 3-ма квантовими числами n, ℓ, m_l за принципом Паулі може знаходитись лише 2 електрони з різними магнітними спіновими числами $m_s = +1/2;\ -1/2\ \ (2s+1=2 \text{ при } s=1/2)$;

(3) на ***оболонці*** - стані із двома квантовими числами n, ℓ знаходиться $2\ell(\ell+1)$ електронів. Залежно від квантового числа ℓ оболонки називаються s, p, d, f. На кожній з оболонок може бути скінченне число електронів, яке визначається кількістю можливих значень магнітного орбітального числа m_l. Максимально кількість станів на оболонках та їхня електронна конфігурація наведені в таблиці 14.1.

Таблиця 14.1. Максимальна кількість електронів на оболонках

ℓ	0	1	2	3	4
Оболонка	**s**	**p**	**d**	**f**	**g**
2(2l+1)максимальна кількість станів	**2**	**6**	**10**	**14**	**18**
електронна конфігурація заповненої оболонки	s^2	p^6	d^{10}	f^{14}	G^{18}

Повністю заповненим оболонкам відповідають нульові значення сумарних орбітальних і спінових моментів (L=S=0). Тому при визначенні термів усі повністю заповнені електронами оболонки атома можна не враховувати.

(4) При даному n може бути $2n^2$ станів із різними квантовими числами ℓ, бо

$$\sum_{\ell=0}^{\ell=n-1} 2(2\ell+1) = \frac{2\left[1+2(n-1)+1\right]}{2} n = 2n^2 .$$

Електронний стан із головним квантовим числом n називається ***шаром.*** У таблиці 14.2 наведені значення максимальної кількості станів у **K**, **L**, **M**, **N**, **O** шарах.

Таблиця 14.2. Максимальна кількість електронів у шарі

N	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
назва шару	**K**	**L**	**M**	**N**	**O**
Кількість станів $2n^2$	**2**	**8**	**18**	**32**	**50**

З таблиці 14.2 видно, що найбільша кількість електронів на шарі з даним значенням головного квантового числа n може збігатися з кількістю елементів у періодах періодичної системи елементів, принаймні, при малих *Z*. Тому ймовірно, що *періодичність властивостей елементів зі зміною атомного номера може бути зв'язана з* ***періодичною зміною заповнення електронних оболонок при зростанні Z.***

14.2. Періодична система елементів

Розглянемо зміни електронної конфігурації при збільшенні атомного номера *Z*. Енергія електронів у атомі залежить від квантових чисел n, ℓ. Чим менше головне квантове число n, тим більша енергія зв'язку, тобто тим нижче на шкалі енергії знаходиться електрон, бо $|E_{n1}| > |E_{n2}|$, коли $n_1 > n_2$. Тому спочатку будуть заповнюватись шари K і L із квантовими числами n=1 і 2, що відповідає першому та другому періодам періодичної системи елементів.

У першому *періоді знаходиться 2 елементи* H і He*, бо заповнюється K-шар з n=1, у якому є лише одна* 1s *оболонка з* $2n^2 = 2$ *станами.*

У другому періоді *заповнюється L-шар з n=2 з двома 1*s *і 2p оболонками, у якому може бути лише* $2n^2 = 2 \times 2^2 = 8$ *станів.* Тому другий період містить 8 елементів: 2 стани на *1*s оболонці й 6 станів на 2p оболонці ($(2(2\ell+1)) = 2(2+1) = 6$). Згідно принципу Паулі, в цих станах, принаймні, одне із квантових чисел m_ℓ або m_s повинно бути для двох станів різним.

Нажаль, точно не можливо вказати, які із цих станів дійсно заповнені електронами, бо модель атома дуже наближена. Вона не враховує тонкощі у взаємодії електронів багатоелектронних атомів, що не дозволяє використовувати принцип мінімуму енергії. Тому для визначення електронної конфігурації, як і у випадку встановлення енергетичної ієрархії термів (розділ 11.3), використовують емпіричні правила Хунда (Гунда). Згідно правилам Хунда, найменшу енергію

мають стани з найбільшим сумарним спіновим числом S і сумарним орбітальним числом L. Число J набуває значень, що дорівнюють $|L-S|$, коли оболонка заповнена менше ніж наполовину, і $L+S$, коли вона заповнена більш ніж наполовину. На рис.14.2 наведена схема послідовності заповнення електронами оболонки 2p. Спочатку запо-

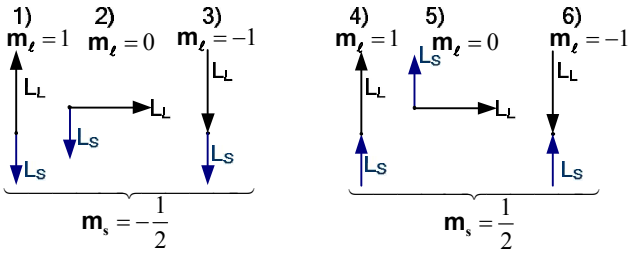


Рис.14.2. Заповнення станів 2p оболонки з конфігурацією $2p^n$, n=1...6.

внюються стани з $m_s = -1/2$ і різними $m_\ell = 1,\ 0,\ -1,$ а потім стани з $m_s = +1/2$ і різними значеннями $m_\ell = 1,\ 0,\ -1.$ Наприклад, основний стан атому вуглецю, у якого на p оболонці 2 електрони, сумарне спінове число $S = 1/2 + 1/2 = 1$ і основний стан становить $^{2S+1}P_j = {}^3P_0$. В атомі азоту $S = 3/2$ і основний стан $^4P_{3/2}$. Крім того, потрібно використовувати еквівалентні електрони. Наприклад, для атома кисню, у якого на p оболонці 4 електрони, потрібно використовувати 2 еквівалентних електрони, що призводить то терму $^{2S+1}P_J = {}^3P_2$. Електронні конфігурації елементів перших двох періодів періодичної системи елементів наведені в таблиці 14.3.

Таблиця 14.3. Електронні конфігурації елементів перших двох періодів таблиці Менделєєва.

період	**Елемент**	**електронна конфігурація**			**Основний стан**	**Потенціал іонізації eV_i**
		K	**L**			
1	1 H водень	$1s^1$			$^2S_{1/2}$	13,539 eB
	2 He гелій	$1s^2$			$^1S_0$	24,45
	3 Li літій	$1s^2$	$2s^1$		$^2S_{1/2}$	5,37
	4 Be берилій	$1s^2$	$2s^2$		$^1S_0$	9,48

	5 B	бор	$1s^2$	$2s^2$	$2p^1$	$^2P_{1/2}$		8,4
2	6 C	вуглець	$1s^2$	$2s^2$	$2p^2$		$^3P_0$	11,217
	7 N	азот	$1s^2$	$2s^2$	$2p^3$	$^4S_{3/2}$		14,47
	8 O	кисень	$1s^2$	$2s^2$	$2p^4$		$^3P_2$	13,56
	9 F	фтор	$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	$^2P_{3/2}$		18,6
	10Ne	неон	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$		$^1S_0$	21,48

Третій період починається з лужного металу натрію, в якому 11-й електрон починає заповнювати 3-й період, тобто М-шар із головним квантовим числом **n**=3. На трьох 3s, 3p і 3d оболонках цього шару може бути розміщено 18 електронів, бо найбільша кількість можливих станів цього шару є $2n^2=2\times3^2=18$. Проте *третій період включає,* як це видно з таблиці Менделєєва, *лише 8 елементів*. Тут уперше зустрічається ***розбіжність між експериментом і моделлю атома***. Основною причиною цієї розбіжності є те, що в моделі не врахований енергетичний внесок орбітального руху електронів. Він залежить від $L^2/2m_0r^2=\ell(\ell+1)\hbar^2/2m_0r^2$ - «відцентрової енергії електронів», де r - відстань електрона від ядра. Кулонівська й «відцентрова» енергії мають різні знаки (дивись радіальну частину рівняння Шредінґера формула (8.48)), тому внесок «відцентрової» енергії може порушити плавне зменшення енергії електронів зі збільшенням Z. Він *відіграє більш важливу роль при більших зарядах ядра Z, бо при більших Z можливі стани з більшими орбітальними квантовими числами* ℓ. Ця обставина є причиною того, що після заповнення оболонки 3p у атомі аргону Z=18, наступний 19-й електрон в атомі калію починає заповнювати оболонку 4s, а не 3d оболонку. Електронна конфігурація елементів третього періоду наведена в таблиці 14.4.

Таблиця 14.4. Електронна конфігурація елементів 3-го періоду

період	**Елемент**	**електр.конфігур. Ne**						**Основний стан**	**V_i eB**
		K	**L**		**M**				
		1s	**2s**	**2p**	**3s**	**3p**	**3d**		
	11 Na натрій	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^1$			$^2S_{1/2}$	2,12
	12 Mg магній	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$			$^1S_0$	7,61
	13 Al алюміній	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^1$		$^2P_{1/2}$	5,96
3	14 Si кремній	$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$	$3p^2$		$^3P_0$	7,39