УДК 539.183.3

05.13.18 - Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (технические науки)

СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЙ ПРИНЦИП ЗАПРЕТА И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

(Английский вариант статьи опубликован в официальном журнале ИЮПАК *Pure and Applied Chemistry*, Volume 92, Issue 3, Pages 515–525 (2020), DOI: https://doi.org/10.1515/pac-2019-0702.)

Вяткин Виктор Борисович

к.т.н.

SCOPUS Author ID: 57208819885 РИНЦ SPIN-код: 1809-5224 E-mail: vbvvbv@yandex.ru

Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар-Екатеринбург, Россия

Рассмотрены радиальные по отношению к ядру атома группы электронов с одинаковым значением орбитального квантового числа и одинаковым номером на подоболочке. Установлен спинорбитальный принцип запрета, который регулирует распределение значений спина на подоболочках с одинаковым значением орбитального квантового числа. В соответствие с этим принципом, все подоболочки делятся на положительные и отрицательные в зависимости от направления спина их первого электрона. Установлено, что в реальной последовательности появления новых подоболочек имеет место спин-орбитальная периодичность, которая развивается циклами, состоящими из двух периодов, зеркальносимметричных друг другу по направлению спина их электронов. При этом порядковый номер любого периода равен сумме главного и орбитального квантовых чисел его подоболочек, что может служить объяснением правила Маделунга-Клечковского. Показано, что химическая периодичность Менделеева отстает от спинорбитальной периодичности на два элемента и повторяет при этом ее структуру. С этих позиций объясняется отсутствие пары у первого периода таблицы Менделеева и парность всех остальных периодов. На основе полученных результатов составлена и кратко описана восьмипериодная таблица элементов, прототипом которой является лево-шаговая таблица Джанет

Ключевые слова: КВАНТОВОЕ ЧИСЛО, РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ, ЭЛЕКТРОННАЯ ПОДОБОЛОЧКА, ПРИНЦИП ЗАПРЕТА, ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-164-022

UDC 539.183.3

05.13.18 - Mathematical modeling, numerical methods and program complexes (technical sciences)

SPIN-ORBITAL EXCLUSION PRINCIPLE AND THE PERIODIC SYSTEM

(The English version of the article is published in the official journal of IUPAC *Pure and Applied Chemistry*, Volume 92, Issue 3, Pages 515–525 (2020), DOI: https://doi.org/10.1515/pac-2019-0702.)

Vyatkin Viktor Borisovich Cand.Tech.Sci. SCOPUS Author ID: 57208819885 RSCI SPIN code: 1809-5224 E-mail: vbvvbv@yandex.ru

Kuban State Agrarian University, Krasnodar-

Yekaterinburg, Russia

The article considers groups of electrons, radial with respect to the atomic nucleus and with the same value of the orbital quantum number and the same number on the subshell. A spin-orbital exclusion principle is established, regulating the spin value distribution on the subshells with the same value of the orbital quantum number. According to this principle, all subshells are divided into positive and negative ones, depending on the direction of the spin of their first electron. It is found that, in the real sequence of the appearance of new subshells, a spin-orbital periodicity takes place, which develops in cycles consisting of two periods that are mirror-symmetric to each other in the direction of the spin of their electrons. Moreover, sequence number of any period is equal to the sum of the principal and orbital quantum numbers of its subshells, and this can serve as an explanation for the Madelung rule. It is demonstrated that Mendeleev's chemical periodicity lags behind the spin-orbital periodicity by two elements and repeats its structure. From these positions, the absence of a pair in the first period of Mendeleev's table and the pairing of all its other periods are explained. Based on the obtained results, an eight-period table of elements, the prototype of which being Janet's left-step table, is compiled and briefly described

Keywords: QUANTUM NUMBER, DISTRIBUTION OF ELECTRONS, ELECTRONIC SUBSHELL, EXCLUSION PRINCIPLE, PERIODIC SYSTEM

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
1. СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЙ ПРИНЦИП ЗАПРЕТА	4
2. СПИН-ОРБИТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЙ И ИДЕАЛЬНОЙ СИС	
3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ ПЕРИОДИЧНОСТИ	16
4. СПИН-ОРБИТАЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА	199
5. ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА И СПИН-ОРБИТАЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	23
ЛИТЕРАТУРА	255

Введение

Распределение электронов в атомах химических элементов по значениям квантовых чисел (главного n, орбитального ℓ , магнитного m_l , спинового m_s) по современным представлениям регулируют три основных правила: принцип ауфбау Бора [1], принцип исключения Паули [2] и правило заполнения орбиталей Хунда [3]. В соответствии с этими правилами теоретически принимается, что заполнение (n+1)-оболочки может начинаться только после того, как в предыдущей n-оболочке будут заполнены все $n\ell$ -подоболочки со значениями орбитального числа от $\ell=0$ до $\ell=n-1$. Такое последовательное заполнение электронных оболочек Зоммерфельд [4] назвал идеальной системой, которая имеет следующий вид:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$$
 (1)

В то же время, результаты спектрального анализа [5] свидетельствуют о том, что реальная последовательность появления новых подоболочек в нейтральных атомах с порядковым номером Z = 1 - 108 выглядит следующим образом:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.$$
 (2)

При этом отмечается, что в области больших значений Z три подоболочки 4f, 5f, 6d появляются с небольшой задержкой (подоболочке 4f предшествует появление одного электрона 5d у лантана, подоболочка 5f появляется после двух электронов 6d у актиния и тория, а основное заполнение подоболочки 6d начинается после появления у лоуренсия одного электрона 7p). Но так как эти задержки имеют кратковременный характер, то в последовательности (2) они не показаны.

Идеальная система заполнения оболочек (1) и реальная система появления новых подоболочек (2) после заполнения подоболочки 3p не совпадают друг с другом. Это обусловлено тем, что идеальная система соответствует водородоподобным атомам, в которых каждый электрон рассматривается независимо от остальных, а на реальную систему оказывает влияние взаимодействие электронов собой. между Соответственно, заманчивой представляется идея дополнить совокупность правил Бора, Паули, Хунда еще одним теоретическим правилом, которое учитывало бы взаимоотношения электронов, находящихся на разных оболочках, и позволяло объяснить генезис последовательности (2). Получение такого правила и интерпретация на его основе очередности появления новых подоболочек в нейтральных атомах, помимо прочего, может способствовать раскрытию природы эмпирического правила " $n + \ell$ " заполнения электронных оболочек (правило Маделунга-Клечковского [6,7]), которое не имеет пока удовлетворительного объяснения [8-10].

В настоящей статье устанавливается новый принцип запрета, который регулирует распределение значений спина электронов на соседних подоболочках с одинаковым значением орбитального квантового числа. С помощью этого принципа дается теоретическое объяснение реальной системы появления новых подоболочек (2) и проводится ее

сравнительный анализ с идеальной системой заполнения оболочек (1). При этом в процессе изложения материала объясняется природа правила $"n+\ell"$ Маделунга-Клечковского. Кроме того, на основе установленного принципа запрета составлена восьмипериодная таблица химических элементов и дано объяснение таких структурных особенностей периодической таблицы Менделеева, как парность по числу элементов второго и третьего, четвертого и пятого, шестого и седьмого периодов, а также отсутствие у первого периода пары с таким же числом элементов. Также следует отметить, что представленный материал является глубокой переработкой и развитием идей, ранее изложенных автором в работе [11].

1. Спин-орбитальный принцип запрета

Обозначим порядковый номер появления электронов на $n\ell$ -подоболочке символом $k=1, 2, ..., 2(2\ell+1)$ и рассмотрим электроны с одинаковыми значениями ℓ и k. Так как каждая подоболочка с определенным значением орбитального числа ℓ находится тем дальше от ядра, чем больше ее главное квантовое число n, то можно говорить о том, что такие электроны образуют в атоме радиальные группы, которые мы будем называть ℓk -группами. То есть ℓk -группа — это множество электронов ℓk -группами значений ℓk и ℓk . Так как электроны с определенным значением орбитального числа ℓk появляются в атоме при значении главного квантового числа ℓk появляются в атоме при группах равно ℓk группах равно ℓk главное квантовое число последней подоболочки атома с данным значением ℓk . Схематичное изображение таких радиальных ℓk -групп на примере ℓk -электронов атома криптона показано на рис. 1.

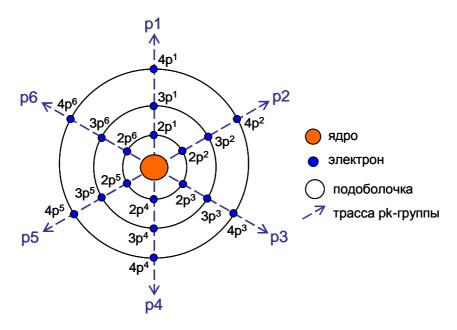


Рисунок 1. Схема pk-групп электронов в атоме криптона

Очевидно, что изменение значений квантовых чисел внутри ℓk групп должно происходить закономерным образом и иметь для всех групп одинаковый характер. Вместе с тем, если орбитальное ℓ и магнитное m_{ℓ} квантовые числа внутри каждой ℓk -группы имеют постоянное значение, а главное квантовое число n монотонно возрастает от $n = \ell + 1$ до $n = n^*$, то значения спинового квантового числа m_s , согласно принятым правилам заполнения электронных подоболочек, ΜΟΓΥΤ иметь произвольное распределение. Эта произвольность объясняется тем, что правило Хунда, требующее, чтобы при заполнении подоболочек модуль суммы спинов всех электронов принимал максимально возможное значение, безразлично к тому, какое значение спина имеет электрон с порядковым номером k = 1. Так как этот электрон первым появляется на подоболочке и обуславливает значение спина у всех остальных электронов, то тем самым допускается вариантов распределения значений спина внутри каждой ℓk группы. С точки зрения закономерного строения атома такое число возможных вариантов распределения значений спина не приемлемо, и

возникает вопрос об оптимальном варианте. Отвечая на этот вопрос, будем исходить из того, что при оптимальном варианте распределения значений спина электроны должны испытывать более сильное притяжение к ядру атома по сравнению с другими вариантами. С целью поиска такого оптимального варианта рассмотрим процесс формирования ℓk -групп, когда k=1.

Первый электрон ℓk -группы одновременно является и первым электроном в атоме с данным значением орбитального числа ℓ . Направление спина у этого электрона может быть любым, что следует, например, из того, что в образовании молекулы водорода принимают участие два атома, электроны которых имеют противоположные спины. Поэтому, в целях установления общего характера изменения значений спина во всех ℓk -группах, условимся считать, что первые электроны с новым значением ℓ имеют положительный спин. Рассматривая теперь второй электрон ℓk -группы при k=1, можно сказать, что между ним и первым электроном возникает обменное взаимодействие [12], которое характеризуется тем. что электроны с параллельными отталкиваются друг от друга сильнее, чем с антипараллельными [13]. Отсюда следует, что второй электрон для более сильного притяжения к ядру атома должен иметь отрицательный спин. Спины обоих электронов при этом взаимно компенсируются. Соответственно, у третьего электрона спин должен быть положительным, у четвертого снова отрицательным и т.д. В соответствии с правилом Хунда такое же распределение значений спина будут иметь все электроны с порядковыми номерами $1 \le k \le 2\ell + 1$, а при порядковых номерах $2\ell+1 < k \le 2(2\ell+1)$ значения спина будут иметь обратный знак. То есть, для повышения общей устойчивости атома компенсация электронных спинов должна происходить не только на орбиталях (орбитальная компенсация), но и внутри каждой ℓk -группы (радиальная компенсация).

Таким образом, мы пришли к заключению, что оптимальным вариантом распределения значений спина внутри ℓk -групп является их последовательное чередование. Наглядное представление о таком чередовании спинов дает таблица 1, в которой на примере p-электронов атома ксенона стрелками показано направление спина при оптимальном и традиционном вариантах распределения (стрелки вверх соответствуют положительным значениям спина, а стрелки вниз отрицательным значениям).

Таблица 1. Направление спина *p*-электронов в атоме ксенона

Под- оболоч- ка	Направление спина															
	О	птим	альн	ый в	ариа	Традиционный вариант										
	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6				
2 <i>p</i>	1	↑	↑	\downarrow	\downarrow	\downarrow	↑	↑	↑	\downarrow	\downarrow	↓				
3 <i>p</i>	↓	\downarrow	\downarrow	↑	↑	↑	↑	↑	↑	\downarrow	\downarrow	\downarrow				
4 <i>p</i>	1	\uparrow	↑	\downarrow	\downarrow	\downarrow	↑	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	↓				
5 <i>p</i>	↓	\downarrow	\downarrow	↑	↑	↑	↑	↑	↑	\downarrow	\downarrow	\downarrow				

Следует заметить, что к такому же заключению об оптимальном распределении значений спина нас приводят также представления о том, что ℓk -группы с одинаковым значением ℓ и одинаковым числом электронов $n^*-\ell$ должны иметь и одинаковое значение суммы полных моментов электронов $\sum j, \ j=\ell+m_s$. Дело в том, что традиционно принято считать, что все подоболочки начинаются электронами с одним и тем же значением спина. При этом в большинстве случаев по умолчанию принимается, что первый электрон имеет положительный спин. Такое одинаковое значение спина у первых электронов всех подоболочек создает

при одном и том же значении ℓ асимметрию ℓk -групп по величине суммы $\sum j$, что противоречит закономерному строению атома. Например, pkгруппы атома ксенона при традиционном распределении значений спина (таблица 1) при k = 1,2,3 (p^1, p^2, p^3) имеют сумму $\sum j = 6$, а при k = 4,5,6 (p^4, p^5, p^6) эта сумма равна $\sum j = 2$. Указанная асимметрия суммы полных моментов полностью ликвидируется или становится минимальной, если подоболочки с одинаковым значением ℓ будут чередоваться по направлению спина первых своих электронов. При этом полная ликвидация асимметрии наступает тогда, когда ℓk -группы состоят из четного числа электронов, а в случае нечетного числа значения суммы $\sum j$ $1 \le k \le 2\ell + 1$ при становятся на единицу больше, чем $2\ell + 1 < k \le 2(2\ell + 1)$. Например, в том же атоме ксенона все *pk*-группы состоят из четырех электронов и соответственно при чередовании направлений спина каждая группа имеет значение $\sum j = 4$, то есть асимметрия отсутствует. Примером минимальной асимметрии суммы полных моментов, в свою очередь, могут служить pk-группы атома криптона, состоящие из трех электронов. В данном случае при k = 1, 2, 3 pkгруппы имеют сумму $\sum j = 3.5$, а при k = 4,5,6 эта сумма равна 2.5 (в то время как при традиционном распределении значений спина эти суммы соответственно равны 4.5 и 1.5).

Полученное различными путями одно и то же заключение об оптимальности чередования значений спина внутри радиальных ℓk -групп позволяет сделать следующий общий вывод: соседние электронные подоболочки с одинаковым значением орбитального квантового числа $(n,\ell \ u \ n\pm 1,\ell)$ не могут начинаться электронами с одинаковым значением спина. Так как сделанный вывод имеет запрещающий характер и регулирует распределение значений спина в подоболочках с одинаковым

орбитальным квантовым числом, то дадим ему название *спин- орбитальный принцип запрета*.

2. Спин-орбитальные особенности действительной и идеальной систем

Распределение электронов с учетом спин-орбитального принципа запрета приводит к тому, что в многоэлектронных атомах при каждом значении орбитального квантового числа образуются две разновидности электронных подоболочек, зеркально-симметричных друг другу по направлению спина их электронов. Будем классифицировать эти разновидности подоболочек как положительные $(n,\ell)^+$ и отрицательные $(n,\ell)^-$, имея в виду, что в первом случае подоболочки начинаются электронами с положительным спином, а во втором случае с отрицательным. То есть каждому значению орбитального квантового числа $\ell=n-1$, n=1,2,... в многоэлектронном атоме соответствует последовательность из положительных и отрицательных подоболочек:

$$(n, \ell)^+, (n+1, \ell)^-, (n+2, \ell)^+, (n+3, \ell)^-, \dots$$
 (3)

При этом в процессе заполнения каждой подоболочки происходит увеличение числа электронов в соответствующих ℓk -группах, спины которых периодически радиально компенсируются.

Разделим теперь подоболочки действительной системы (2) на положительные и отрицательные согласно (3) и проведем анализ полученной конфигурации. При этом для удобства анализа, чтобы при $\ell=3$ наблюдалось одинаковое число положительных и отрицательных подоболочек, добавим к действительной системе подоболочки 7p и 8s. То есть, будем рассматривать действительную систему при Z=120 в следующем виде:

$$(1s)^{+}, (2s)^{-}, (2p)^{+}, (3s)^{+}, (3p)^{-}, (4s)^{-}, (3d)^{+}, (4p)^{+}, (5s)^{+}, (4d)^{-}, (5p)^{-}$$

$$(4f)^{+}, (5d)^{+}, (6p)^{+}, (7s)^{+}, (5f)^{-}, (6d)^{-}, (7p)^{-}, (8s)^{-}.$$

$$(4)$$

Конфигурация (4) показывает, что с позиций спин-орбитального принципа запрета процесс заполнения электронных подоболочек в действительной системе имеет отчетливый периодический характер и развивается циклами, состоящими из двух периодов с одинаковым числом подоболочек. При этом первый период цикла состоит из положительных подоболочек, а второй период из отрицательных. Всего при Z=120 выделяется четыре цикла T_N , N=1, 2, ... и восемь периодов t_r , r=1, 2, ..., которые образуют в электронной конфигурации атома cnuhop6umanbhy io nepuoduuhocmb. Детальная структура этой периодичности с указанием соответствующих химических элементов приведена в таблице 2.

Таблица 2. Спин-орбитальная периодичность электронных систем атомов химических элементов

Цикл	Период		Подобо	элочки		Хим. элементы
1	1				(1s) ⁺	$_{1}$ H $ _{2}$ He
	2				(2s) ⁻	₃ Li – ₄ Be
2	3			(2p) ⁺	(3s) ⁺	$_{5}$ B $ _{12}$ Mg
	4			(3p) ⁻	(4s) ⁻	$_{13}$ Al $-\ _{20}$ Ca
3	5		$(3d)^{+}$	$(4p)^{+}$	(5s) ⁺	$_{21}$ Sc ${38}$ Sr
3	6		$(4d)^{-}$	(5 <i>p</i>) ⁻	(6s) ⁻	$_{39}$ Y $ _{56}$ Ba
4	7	$(4f)^{+}$	$(5d)^{+}$	(6p) ⁺	$(7s)^{+}$	₅₇ La — ₈₈ Ra
	8	(5 <i>f</i>) ⁻	(6d) ⁻	$(7p)^{-}$	(8s) ⁻	$_{89}$ Ac $ _{120}$ Ubn

Из таблицы 2 видно, что каждый спин-орбитальный цикл начинается подоболочкой с новым значением орбитального квантового числа ℓ^{new} . При этом в каждом периоде подоболочки следуют друг за другом в

порядке уменьшения значений этого числа от $\ell = \ell^{new}$ до $\ell = 0$. Это говорит о том, что в начале первого периода каждого цикла в атоме появляются новые ℓk -группы в виде единичных множеств электронов со значением орбитального числа $\ell = \ell^{new}$, после чего количество электронов во всех ранее образованных группах последовательно увеличивается на единицу. Во втором периоде этот процесс последовательного увеличения числа электронов во всех ℓk -группах повторяется и отличается от процесса в первом периоде только тем, что новые электроны имеют противоположный спин. Главное квантовое число при этом определяет энергетический уровень электронов внутри каждой ℓk -группы и последовательно увеличивается при переходе от одной подоболочки к другой в первом периоде от $n = \ell^{new} + 1$ до $n = 2\ell^{new} + 1$, а во втором периоде от $n = \ell^{new} + 2$ до $n = 2(\ell^{new} + 1)$.

Из сказанного следует, что внутри каждого цикла распределение значений спина по электронным состояниям происходит таким образом, что в первом периоде цикла идет накопление электронов с радиально некомпенсированными спинами, которые затем последовательно взаимно компенсируются спинами электронов второго периода. Соответственно, в конце каждого цикла все электроны в атоме имеют радиально компенсированный спин, после чего начинается новый цикл и все повторяется снова. Наглядной иллюстрацией этого является рис. 2, на котором показана динамика изменения в действительной системе числа электронов с радиально некомпенсированными спинами по мере увеличения атомного номера.

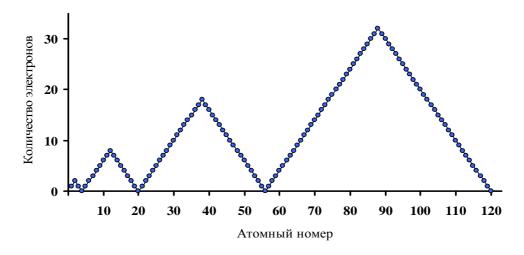


Рисунок 2. Зависимость количества электронов с радиально некомпенсированным спином от атомного номера в действительной системе.

Рассмотрим теперь с позиций спин-орбитального принципа запрета идеальную систему (1), для чего согласно (3) выделим в ней положительные и отрицательные подоболочки и представим конфигурацию семи известных оболочек K, L, M, N, O, P, Q в виде таблицы 3.

Таблица 3. Распределение положительных и отрицательных подоболочек в идеальной системе

Оболочка		Подоболочки													
K	(1s) ⁺														
L	$(2s)^{-}$	$(2p)^{+}$													
M	(3s) ⁺	(3 <i>p</i>) ⁻	$(3d)^{+}$												
N	(4s) ⁻	$(4p)^{+}$	$(4d)^{-}$	$(4f)^{+}$											
0	(5s) ⁺	(5 <i>p</i>) ⁻	$(5d)^{+}$	$(5f)^{-}$	$(5g)^{+}$										
P	(6s) ⁻	(6p) ⁺	$(6d)^{-}$	$(6f)^{+}$	$(6g)^{-}$	$(6h)^+$									
Q	(7s) ⁺	$(7p)^{-}$	$(7d)^{+}$	$(7f)^{-}$	$(7g)^{+}$	$(7h)^{-}$	$(7i)^{+}$								

Анализ таблицы 3 показывает, что равенство числа положительных и отрицательных подоболочек в идеальной системе наблюдается только

один раз при появлении подоболочки $(2s)^-$, а уже при заполнении $(2p)^{+}$, подоболочки наступает необратимое превышение числа положительных подоболочек над числом отрицательных. To электронное строение атома, «рисуемое» идеальной системой, по соотношению положительных и отрицательных подоболочек при Z > 4всегда является асимметричным. Соответственно, одновременная радиальная компенсация спина у всех электронов никогда не происходит, что при последовательном увеличении числа электронов до Z = 120наглядно показывает рисунок 3.

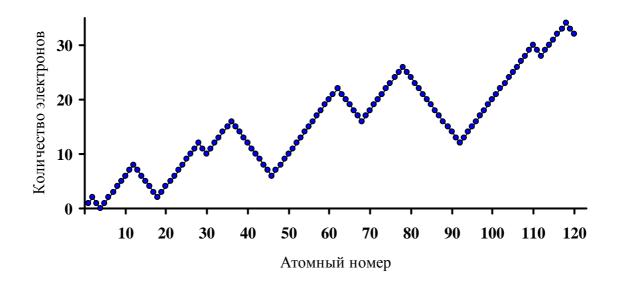


Рисунок 3. Зависимость количества электронов с радиально некомпенсированным спином от атомного номера в идеальной системе.

Сравнение динамики изменения количества электронов с радиально некомпенсированными спинами в действительной (рис. 2) и идеальной (рис. 3) системах приводит нас к выводу о том, что с позиций спинорбитального принципа запрета эволюция электронного строения атома в процессе увеличения заряда ядра идет не по пути последовательного формирования оболочек, состоящих из электронов с одинаковым

значением главного квантового числа, а по пути периодического увеличения числа электронов в радиальных ℓk -группах. При этом ℓk -группы с новым значением орбитального квантового числа образуются в атоме сразу после того, как электронная система достигает состояния, в котором все электроны имеют радиально компенсированный спин. Именно в таком эволюционном развитии электронных систем заключается причина расхождений между идеальной и действительной системами. Покажем это на конкретных примерах и прежде всего, объясним, почему в действительной системе в атомах калия (Z=19) и кальция (Z=20) появляются электроны 4s, а не 3d, как это должно быть в соответствии с идеальной системой.

Электронная система атома аргона (Z = 18), который предшествует учетом знака подоболочек имеет конфигурацию $(1s)^+, (2s)^-, (2p)^+, (3s)^+, (3p)^-$. То есть к моменту появления электрона с порядковым номером Z = 19 в электронной системе атома все pэлектроны, а также s-электроны подоболочек $(1s)^+$ и $(2s)^-$ имеют радиально компенсированный спин, в то время как спины электронов подоболочки $(3s)^+$ остаются некомпенсированными. Это значит, что после заполнения у аргона подоболочки $(3p)^-$ четвертый спин-орбитальный период t_{Δ} , которым заканчивается второй цикл T_2 , незавершенным. Соответственно, пока спин электронов подоболочки $(3s)^+$ не будет радиально компенсирован, третий спин-орбитальный цикл T_3 , в начале которого впервые должны появиться d-электроны, не может начать свое формирование. По этой причине в атомах калия и кальция идет заполнение именно подоболочки $(4s)^-$, спины электронов которой взаимно компенсируются спинами электронов подоболочки $(3s)^+$. После

этого в атоме скандия (Z=21) закономерно появляется первый dэлектрон, то есть начинается заполнение подоболочки $(3d)^+$, которая является первой подоболочкой третьего спин-орбитального цикла T_3 . Аналогичным образом объясняется и тот факт, что подоболочка $(6s)^-$ заполняется раньше, чем $(4f)^+$. Это происходит по той причине, что $(6s)^-$ представляет собой последнюю подоболочку цикла T_3 , а $(4f)^+$ является первой подоболочкой следующего цикла T_4 . Соответственно первый f-электрон появляется в атоме только после завершения цикла T_3 , то есть после заполнения подоболочки $(6s)^-$.

В отношении таких расхождений действительной и идеальной систем, как более раннее заполнение подоболочек $(5s)^+$ и $(7s)^+$ по отношению к подоболочкам $(4d)^-$ и $(5f)^-$, в свою очередь, можно сказать следующее. Эти расхождения происходят внутри спинорбитальных циклов T_3 и T_4 , и связаны со сменой периодов накопления электронов с радиально некомпенсированным спином $(t_5$ и $t_7)$ периодами, в которых происходит радиальная компенсация спина $(t_6$ и $t_8)$. То есть в цикле T_3 подоболочка $(5s)^+$ завершает первый период цикла, после чего закономерно заполняется подоболочка $(4d)^-$, с которой начинается второй период. Аналогично в цикле T_4 в конце первого периода заполняется подоболочка $(7s)^+$, после чего формируется подоболочка $(5f)^-$, которая является первой подоболочкой второго периода цикла.

3. Количественные аспекты спин-орбитальной периодичности

Покажем теперь взаимосвязь порядковых номеров спинорбитальных циклов и периодов со значением квантовых чисел их подоболочек, после чего определим количество электронов в каждом цикле и периоде, а также установим порядковые номера электронов, у которых должны впервые появляться новые значения орбитального квантового числа.

Каждый цикл T_N начинается электронами с новым значением орбитального квантового числа ℓ^{new} , которое при переходе от цикла к циклу увеличивается на единицу. А так как минимальное значение этого числа равно нулю, то порядковый номер цикла N выражается через ℓ^{new} простым соотношением:

$$N = \ell^{new} + 1. (5)$$

Выше было показано, что внутри спин-орбитальных периодов значения главного и орбитального квантовых чисел последовательно изменяются противоположным образом. Отсюда следует, что сумма этих чисел $n+\ell$ в пределах каждого периода сохраняет свое постоянное значение. При этом минимальное значение n увеличивается при переходе от первого периода цикла ко второму, а максимально значение ℓ возрастает при переходе от цикла к циклу. А так как в первом периоде t_1 главное и орбитальное квантовые числа имеют значения $n=1,\ \ell=0$, то значение суммы $n+\ell$ в каждом периоде t_r равно его порядковому номеру r, то есть:

$$r = n + \ell . ag{6}$$

В связи с получением равенства (6) необходимо несколько слов сказать о правиле суммы " $n+\ell$ " Маделунга [6], которое известно также, как правило Клечковского [7]. Это правило говорит о том, что по мере

увеличения атомного номера Z подоболочки заполняются в порядке увеличения суммы главного n и орбитального ℓ квантовых чисел, а когда эти суммы равны, то подоболочки следуют друг за другом в порядке увеличения значений n и уменьшения значений ℓ . Такое изменение значений квантовых чисел n и ℓ наблюдается в каждом периоде t_r и соответственно, с позиций равенства (6) можно сказать, что правило суммы " $n+\ell$ " просто отражает последовательность формирования спинорбитальных периодов и очередность заполнения подоболочек в их пределах.

В каждом цикле T_N орбитальное квантовое число подоболочек два раза принимает один и тот же ряд значений $\ell=\ell^{new},...,0$. Соответственно, учитывая, что согласно принципу Паули заполненная подоболочка содержит $2(2\ell+1)$ электронов, общее число электронов в цикле $|T_N|$ равно:

$$|T_N| = 2 \cdot 2 \sum_{\ell=0}^{\ell^{new}} (2\ell+1) = 4(\ell^{new}+1)^2.$$
 (7)

Заменяя в уравнении (7) сумму ℓ^{new} +1 на N согласно (5), получаем простую зависимость числа электронов в цикле от его порядкового номера:

$$|T_N| = 4N^2. (8)$$

Так как каждый цикл T_N состоит из двух равновеликих периодов, то из (8) следует, что количество электронов в любом периоде $|t_r|$ зависит от номера цикла N, в котором этот период находится и определяется из условия:

$$t_r \in T_N \implies |t_r| = 2N^2. \tag{9}$$

Условие (9) свидетельствует о том, что количество электронов в произвольно взятом периоде t_r не имеет однозначной взаимосвязи с его порядковым номером r. Но эта взаимосвязь может быть выражена отдельно для нечетных (r=2N-1) и четных (r=2N) периодов. То есть в соответствии с условием (9) получаем:

$$r = 1, 3, 5, ... \Rightarrow |t_r| = \frac{(r+1)^2}{2},$$
 (10)

$$r = 2, 4, 6, ... \Rightarrow |t_r| = \frac{r^2}{2}.$$
 (11)

Проводя расчеты по формулам (8), (10), (11) получаем следующие значения числа электронов в спин-орбитальных циклах $(N=1\div 4)$ и периодах $(r=1\div 8)$:

$$|T| = 4, 16, 36, 64,$$
 (12)

$$|t| = 2, 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.$$
 (13)

Спин-орбитальные циклы, как уже отмечалось, начинаются электронами с новым значением орбитального квантового числа ℓ^{new} . Поэтому, порядковый номер $Z_{l^{new}}$ этих электронов равен увеличенной на единицу сумме числа электронов, образующих предыдущие циклы. Соответственно, на основе (8) с учетом (5), имеем:

$$Z_{\ell^{new}} = 4 \sum_{N=1}^{\ell^{new}+1} (N-1)^2 + 1 = 4 \sum_{l=0}^{\ell^{new}} \ell^2 + 1.$$
 (14)

Расчеты по формуле (14) для известных s, p, d, f - электронов дают следующий числовой ряд:

$$Z_{\rho^{new}} = 1, 5, 21, 57.$$
 (15)

Полученные значения (15) в отношении s,p,d-электронов полностью совпадают с порядковыми номерами химических элементов, в атомах

которых они впервые появляются ($_1H$, $_5B$, $_{21}Sc$), а по отношению к f-электрону имеет место отклонение в один элемент от его фактического появления в атоме $_{58}Ce$. Объяснение причины этого единственного отклонения выходит за рамки настоящей статьи.

4. Спин-орбитальная периодическая таблица

Структура спин-орбитальной периодичности, выражаемая числовыми рядами (12) и (13), а также полученные представления о чередовании значений спина в радиальных ℓk -группах электронов позволяют дать графическое выражение периодической системы в виде восьмипериодной таблицы, которая представлена на рис. 4.

Представленная спин-орбитальная периодическая таблица горизонтальном направлении делится на четыре цикла, каждый из которых включает в себя два одинаковых по числу электронов периода. При этом элементы в периодах характеризуются тем, что в нечетных периодах при переходе от одного элемента к другому в электронной системе атома увеличивается число электронов с радиально некомпенсированным спином, а в четных периодах происходит последовательная радиальная компенсация спина. To есть, кроме традиционного квантовомеханического деления элементов на s, p, d, f разновидности, в спинорбитальной периодической таблице все элементы делятся на два множества в зависимости от того, имеет или нет последний электрон атома радиальную компенсацию спина.

																															г		
																					t	Т											
																														1 H	2 He	1	1
																														3 Li	4 Be	2	'
																								5	6	7	8	9	10	11	12	3	
																								В	С	Ν	2	F	Ne	Na	Mg	Ŭ	2
																								13	14	15	16	17	18	19	20	4	_
																								ΑI	Si	Р	S	CI	Ar	K	Ca		
														21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	5	
														Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Ŭ	3
														39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	6	٦
														Υ	Zr	Nb	Мо	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	-1	Xe	Cz	Ba	ŭ	
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	7	
La	Се	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	•	4
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	8	7
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	FI	Мс	Lv	Ts	Og	Uue	Ubn	J	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10								1	2	3	4	5	6	1	2			
					f	k-гр	уппы	ol _									d	k-гр	упп	Ы				pk-группы						sk-	гр.		

Период накопления электронов с радиально некомпенсированным спином.

Рисунок 4. Спин-орбитальная периодическая таблица элементов.

В вертикальном направлении таблицы группы элементов, расположенные один под другим, соответствуют радиальным ℓk -группам электронов. То есть элементы традиционных s, p, d, f-блоков в спинорбитальной таблице делятся на 2 sk-группы, 6 pk-групп, 10 dk-групп и 14 fk-групп. При этом в каждом блоке первая половина ℓk -групп начинается элементами, последний электрон которых имеет положительный спин, а вторая половина элементами, последний имеющими электрон отрицательным спином. То есть, например, бор, углерод и азот, которые являются первыми элементами радиальных групп p1, p2, p3, имеют последний электрон с положительным спином, а у кислорода, фтора и неона, как у первых элементов групп р4, р5, р6, последний электрон с отрицательным спином.

Анализ взаимосвязи физико-химических свойств элементов со спинорбитальной периодичностью в нашу задачу сейчас не входит, но на одном интересном моменте все-таки хотелось бы остановиться. Дело в том, что в вертикальных группах канонической таблицы Менделеева наблюдается

Период радиальной компенсации спина электронов.

вторичная периодичность [14], которая сводится к тому, что свойства элементов изменяются сверху вниз не монотонно, а периодически. Типичный пример такой периодичности приводится в работе [15], где говорится о том, что прочность кислородных соединений галогенов возрастает при переходе от фтора к хлору, уменьшается при дальнейшем переходе к брому и снова возрастает у соединений йода. Если обратиться к представленной таблице, то можно видеть, что фтор и бром являются элементами нечетных периодов с радиально некомпенсированным спином последнего электрона, а хлор и йод относятся к элементам четных периодов с радиально компенсированным спином. То есть прочность кислородных соединений галогенов в четных периодах выше, чем в нечетных. Этот пример позволяет предполагать, что вторичная химическая периодичность определенным образом связана со спин-орбитальной периодичностью.

Заканчивая краткое описание спин-орбитальной периодической таблицы необходимо также отметить, что по своей форме, числу и величине периодов эта таблица полностью совпадает с лево-шаговой таблицей Джанет (Janet) [16], которая в настоящее время активно обсуждается [17–20] и рассматривается при этом как серьёзная альтернатива традиционной таблице Менделеева. В связи с этим следует сказать, что при составлении своей таблицы Джанет руководствовался эмпирическими представлениями о том, что элементы, у которых последние электроны имеют одинаковую сумму главного и орбитального Это квантовых чисел, должны находиться В одном периоде. обстоятельство, учитывая равенство (6), позволяет рассматривать таблицу как таблицу спин-орбитальных периодов, в которой нет объединения периодов в циклы и не учитывается деление электронных подоболочек на положительные и отрицательные разновидности. То есть,

таблицу Джанет можно считать эмпирическим прототипом спинорбитальной периодической таблицы, представленной на рис. 4.

5. Таблица Менделеева и спин-орбитальная периодичность

Эмпирически установленные химические периоды (t^*) таблицы Менделеева начинаются щелочными металлами, в атомах которых появляются первые s-электроны новых n-оболочек, а заканчиваются инертными газами с полностью заполненной np-подоболочкой. Количество элементов в семи известных периодах при этом образует числовой ряд:

$$\left|t^{*}\right| = 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32.$$
 (16)

В то же время спин-орбитальная периодичность характеризуется тем, что каждый цикл T_N начинается электронами с новым значением орбитального квантового числа, а все периоды t_r заканчиваются заполнением ns-подоболочки. При этом, если из структуры спинорбитальной периодичности (13) убрать первый период с числом элементов $|t_1|=2$, то мы получим точную копию структуры периодической таблицы Менделеева (16). Это говорит о том, что количество элементов в химическом периоде с порядковым номером n равно числу элементов в составе спин-орбитального периода с номером r=n+1, то есть

$$\left|t_{n}^{*}\right| = \left|t_{n+1}\right|, \ n = 1, 2, \dots$$
 (17)

Равенство (17) свидетельствует о том, что в упорядоченном по возрастанию Z множестве химических элементов имеют место два вида периодичности: спин-орбитальная периодичность, обусловленная чередованием значений спина внутри радиальных ℓk - групп электронов и химическая периодичность, обязанная своим появлением регулярному

повторению конфигурации наружных подоболочек ns и np, образованных валентными электронами. Так как наружные подоболочки отражают конфигурацию последних электронов в радиальных ℓk - группах, то в генетическом отношении спин-орбитальная периодичность является первичной периодичностью, а химическая периодичность отстает от нее в своем развитии на один период из двух элементов и повторяет при этом ее структуру, взятую без первого периода t_1 .

Обращаясь теперь к таким структурным особенностям периодической таблицы Менделеева, как отсутствие у первого периода t_1^* пары с таким же числом элементов и парность по числу элементов всех других периодов ($\left|t_2^*\right| = \left|t_3^*\right|, \left|t_4^*\right| = \left|t_5^*\right|, \left|t_6^*\right| = \left|t_7^*\right|$), можно сказать следующее. Причиной отсутствия пары у первого менделеевского периода является генетическое отставание на один период из двух элементов химической периодичности от спин-орбитальной периодичности, а парность всех других периодов является следствием равенства числа электронов в парах спин-орбитальных периодов, образующих циклы.

Сказанное приводит нас к выводу о том, что периодическая система элементов не может иметь какого-то одного оптимального варианта своего графического выражения. Каждый из рассмотренных видов периодичности должен иметь свою периодическую таблицу. Иначе говоря, нужно признать два самостоятельных варианта периодических таблиц, один из которых является химическим, а другой квантово-механическим.

Заключение

В статье рассмотрено распределение значений квантовых чисел в радиальных группах электронов с одинаковым значением орбитального квантового числа и одинаковой очередностью появления на подоболочках.

При этом установлен новый (спин-орбитальный) принцип запрета, согласно которому соседние подоболочки с одинаковым значением орбитального квантового числа не могут начинаться электронами с одинаковым значением спина. С помощью данного принципа проведен анализ реальной последовательности появления новых подоболочек в нейтральных атомах и рассмотрена структура периодической таблицы Менделеева. Основные результаты при этом кратко сводятся к следующему.

- Установлена спин-орбитальная периодичность электронного строения атома, которая в процессе увеличения общего числа электронов развивается возрастающими по числу электронов циклами, состоящими из двух равновеликих периодов.
- Дано объяснение реальной последовательности появления новых подоболочек в нейтральных атомах и раскрыта природа правила " $n+\ell$ " Маделунга-Клечковского.
- Сделано заключение о том, что эволюция электронного строения атома идет не по пути последовательного заполнения оболочек, а по пути периодического увеличения числа электронов в радиальных группах.
- Показано, что химическая периодичность Менделеева отстает в своем развитии от спин-орбитальной периодичности на один период из двух элементов и повторяет при этом ее структуру, взятую без первого периода. На этом основании дано объяснение таких структурных особенностей таблицы Менделеева, как отсутствие у первого периода пары с таким же количеством элементов и парность всех остальных периодов.

• Составлена и кратко описана восьмипериодная спин-орбитальная таблица химических элементов, прототипом которой является лево-шаговая таблица Джанет.

Перечисленные результаты проведенных исследований позволяют рассматривать общее содержание статьи как определенный вклад в теорию электронного строения атома и теорию периодической системы элементов.

Литература

- 1. Bohr, N. (1922) Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente. Zeitschrift für Phys., **9** (1), 1–67.
- 2. Pauli, W. (1925) Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. Zeitschrift für Phys., **31** (1), 765–783.
- 3. Hund, F. (1927) Linienspektren und periodisches System der Elemente; Habil Schrift Universität Göttingen, Springer, Berlin.
- 4. Sommerfeld, A. (1951) *Atombau und Spektrallinien. Bd. 1.*, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- 5. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2018). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.6.1), [Online]. Available: https://physics.nist.gov/asd [2019, September 30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- 6. Madelung, E. (1936) Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, Springer, Berlin.
- 7. Клечковский В.М., Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения (n+1)-групп. М.: Атомиздат, 1968. 432с.
- 8. Scerri E. (2019) Can quantum ideas explain chemistry's greatest icon? *Nature* **565**, 557-559.
- 9. Scerri, E.R. (2009) The dual sense of the term "element," attempts to derive the madelung rule, and the optimal form of the periodic table, if any. *Int. J. Quantum Chem.*, **109** (5), 959–971.
- 10. Wang, S.G., Schwarz, W.H.E. (2009) Icon of chemistry: the periodic system of chemical elements in the new century. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3404–3415.
- 11. Вяткин В.Б. Орбитальная система распределения электронов в атоме и структура периодической системы элементов // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. Краснодар: КубГАУ, 2013. № 89 (05). С. 1460-1493. Режим доступа: http://ej.kubagro.ru/2013/05/pdf/100.pdf
- 12. Heisenberg, W. (1926) Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen. Zeitschrift für Phys., **39** (7–8), 499–518.
- 13. Atkins, P.W. (1974) Quanta. A Handbook of concepts (Oxford chemistry series), Clarendon Press Oxford, Oxford.
- 14. Бирон Е. В. Явления вторичной периодичности // ЖРФХО, ч. хим., 1915, № 47 (4). С. 964—968.

- 15. Спицин В.И. Периодическая система и современная неорганическая химия / Сб. Глазами ученого. М.: АН СССР, 1963. С. 281-317.
- 16. Janet, C. (1929) The helicoidal classification of the elements. *Chem. News*, **138**, 372–374, 388–393.
- 17. Katz, G. (2001) The Periodic Table: An Eight Period Table For The 21st Centrury. *Chem. Educ.*, **6** (6), 324–332.
- 18. Scerri, E.R. (2005) Presenting the left-step Periodic Table. *Educ. Chem.*, **42** (5), 135–136.
- 19. Bent, H.A. (2006) New Ideas in Chemistry from Fresh Energy for the Periodic Law, AuthorHouse, Bloomington, IN.
- 20. Stewart, P.J. (2010) Charles Janet: unrecognized genius of the periodic system. *Found. Chem.*, **12** (1), 5–15.

Referenes

- 1. Bohr, N. (1922) Der Bau der Atome und die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente. Zeitschrift für Phys., 9 (1), 1–67.
- 2. Pauli, W. (1925) Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. Zeitschrift für Phys., 31 (1), 765–783.
- 3. Hund, F. (1927) Linienspektren und periodisches System der Elemente; Habil Schrift Universität Göttingen, Springer, Berlin.
- 4. Sommerfeld, A. (1951) Atombau und Spektrallinien. Bd. 1., Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.
- 5. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2018). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1), [Online]. Available: https://physics.nist.gov/asd [2019, September 30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- 6. Madelung, E. (1936) Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, Springer, Berlin.
- 7. Klechkovskij V.M., Raspredelenie atomnyh elektronov i pravilo posledovateľnogo zapolneniya (n + 1)-grupp. M.: Atomizdat, 1968. 432s.
- 8. Scerri E. (2019) Can quantum ideas explain chemistry's greatest icon? Nature 565, 557-559.
- 9. Scerri, E.R. (2009) The dual sense of the term "element," attempts to derive the madelung rule, and the optimal form of the periodic table, if any. Int. J. Quantum Chem., 109 (5), 959–971.
- 10. Wang, S.G., Schwarz, W.H.E. (2009) Icon of chemistry: the periodic system of chemical elements in the new century. Angew. Chem. Int. Ed. 48, 3404–3415.
- 11. Vyatkin V.B. Orbital'naya sistema raspredeleniya elektronov v atome i struktura periodicheskoj sistemy elementov // Politematicheskij setevoj elektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) [Elektronnyj resurs]. − Krasnodar: KubGAU, 2013. − № 89 (05). S. 1460-1493. Rezhim dostupa: http://ej.kubagro.ru/2013/05/pdf/100.pdf
- 12. Heisenberg, W. (1926) Über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen. Zeitschrift für Phys., 39 (7–8), 499–518.
- 13. Atkins, P.W. (1974) Quanta. A Handbook of concepts (Oxford chemistry series), Clarendon Press Oxford, Oxford.
- 14. Biron E. V. Yavleniya vtorichnoj periodichnosti // ZhRFHO, ch. him., 1915, № 47 (4). S. 964—968.

- 15. Spicin V.I. Periodicheskaya sistema i sovremennaya neorganicheskaya himiya / Sb. Glazami uchenogo. M.: AN SSSR, 1963. S. 281-317.
- 16. Janet, C. (1929) The helicoidal classification of the elements. Chem. News, 138, 372-374, 388-393.
- 17. Katz, G. (2001) The Periodic Table: An Eight Period Table For The 21st Centrury. Chem. Educ., 6 (6), 324–332.
- 18. Scerri, E.R. (2005) Presenting the left-step Periodic Table. Educ. Chem., 42 (5), 135–136.
- 19. Bent, H.A. (2006) New Ideas in Chemistry from Fresh Energy for the Periodic Law, AuthorHouse, Bloomington, IN.
- 20. Stewart, P.J. (2010) Charles Janet: unrecognized genius of the periodic system. Found. Chem., 12 (1), 5–15.