

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ
ЗАКОН
И СТРОЕНИЕ
АТОМА

АТОМИЗДАТ 1971

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И СТРОЕНИЕ АТОМА



МОСКВА
АТОМИЗДАТ
1971

Периодический закон и строение атома. Сборник статей. М., Атомиздат, 1971, 240 стр.

В сборнике представлены статьи известных советских физиков и химиков академиков АН СССР Б. М. Кедрова, В. А. Фока, академика АН БССР М. А. Ельяшевича и др. Эти статьи посвящены важнейшим направлениям, связанным с разработкой теории строения атома и ее влиянием на развитие современных представлений о сущности закона периодичности и системы элементов.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Открытие периодического закона и разработка периодической системы химических элементов Д. И. Менделеевым явились вершиной развития атомистики в XIX веке. Обширная сумма знаний о свойствах шести с лишним десятков элементов была приведена в стройный порядок.

Однако при всей своей огромной значимости закон периодичности и система элементов представляли лишь гениальное эмпирическое обобщение фактов, но их физический смысл, глубинная сущность долгое время оставались непонятными. Причина этого заключалась в том, что в XIX веке совершенно отсутствовали сколь-либо обоснованные представления о строении атома. Между тем, говоря словами Менделеева, именно «во внутренней механике атомов и частиц» следовало искать смысл явления периодичности. Поэтому вся история периодического закона и системы элементов может быть подразделена на два основных этапа, границу между которыми составляет сравнительно короткий исторический период разработки атомной модели и ее обоснования, что явилось величайшей заслугой Э. Резерфорда, Н. Бора, А. Зоммерфельда, В. Паули, Э. Шредингера и других ученых.

Настоящий сборник носит название «Периодический закон и строение атома». В работах, составляющих его, прослеживаются важнейшие направления, связанные с разработкой теории строения атома и влиянием последней на развитие современных представлений о сущности закона периодичности и системы элементов

ПРОЦЕСС ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ

Б. М. Кедров

1

Открытие периодического закона химических элементов протекало через ряд последовательных фаз. В самом широком смысле понимания этого слова таких фаз было три: *подготовительная*, которая предшествовала открытию; *решающая*, в течение которой оно было совершено; *фаза развития*, следовавшая за этим открытием, в течение которой оно было разработано, вошло в науку и развивается вплоть до наших дней. С точки зрения временного протекания все эти три фазы весьма различны: первая заняла минимум сто, а то и больше лет; вторая — всего один день — 1 марта (17 февраля) 1869 г.; третья, следовавшая за этим днем, — продолжается и сейчас. Поэтому само открытие выступило как резкий скачок, завершивший многолетний напряженный труд многих поколений химиков, и вместе с тем как исходный пункт всего дальнейшего прогресса учения о химических элементах.

Так выглядит открытие периодического закона, если к его характеристике подойти с хронологической стороны. Но его можно рассмотреть и с другой точки зрения.

Всякое научное открытие связано с обнаружением (открытием) чего-то нового, существенного, что было до тех пор как бы скрыто, спрятано от нашего мысленного взора, хотя, возможно, мы уже давно сталкивались с ним.

Создается впечатление, что то новое, которое предстояло открыть ученым, было словно заслонено каким-то экраном от нашего мысленного взора. Это является следствием того, что в течение долгого времени вырабатывается привычка видеть какую-то одну, определенную сторону изучаемого предмета и не замечать другой его стороны, которая как раз и составляет основное содержание будущего открытия. Сначала такой односторонний подход оказывается неизбежным, вполне оправданным и даже рациональным: ведь перед наукой стоит задача охватить изу-

чаемый предмет с разных сторон и особенно с таких, которые требуют максимального углубления в него. Но для того чтобы перейти к этому, необходимо в течение достаточно длительного срока, иногда целые десятилетия, накапливать материал, последующее обобщение которого как раз и составит будущее научное открытие. Именно в течение этого времени складывается постепенно такой подход к предмету, когда изучается только одна познанная его сторона.

Подобный подход со временем превращается в прочную традицию и из формы развития науки становится ее тормозом: именно он и создает то препятствие, которое мешает увидеть новое, дотоле неизвестное, что со временем составит само существо будущего научного открытия. Поэтому движение познания на этом этапе его развития идет весьма противоречиво: оно направлено по сути дела на то, чтобы достигнуть в конце концов более высокого этапа, когда раскрывается внутренняя связь между накопленными фактами, благодаря чему выявляется их глубокий смысл, их истинное значение.

Но такой переход затруднен прочно закрепившейся традицией не видеть ничего за пределами уже достигнутого этапа научного познания, не замечать возможности, а затем и прямой необходимости выхода за эти давно уже достигнутые пределы. Противоречие это разрешается тем, что непрерывно накапливающийся во все большем объеме фактический материал требует все настойчивее своего теоретического обобщения и, наконец, прорывает так или иначе ту преграду, которая мешала до тех пор увидеть путь к такому его обобщению. Рушится старая традиция, старая укоренившаяся привычка — не выходить за пределы уже достигнутой ступени познания.

С этой точки зрения все предшествующее данному моменту движение познания можно и нужно рассматривать как подготовительную фазу научного открытия, когда накапливаются факты, ведущие в конце концов к ломке прежнего традиционного подхода к изучаемому предмету.

Само же научное открытие с этой же точки зрения состоит в том, что обнаруживается конкретный путь или способ, как перейти на новую ступень познания. Это и составляет по своему содержанию вторую, причем решающую фазу научного открытия. Практически это означает, что разрешается противоречие предшествующего научного развития, в результате чего теоретические представ-

ления приходят или приводятся в соответствие с давно уже накопленным новым фактическим материалом.

Когда же препятствие, возникшее ранее на пути научного познания, решающим образом устранено благодаря сделанному открытию, появляется возможность дальнейшего всестороннего и глубокого изучения данного предмета (данного круга явлений предметного мира) с принципиально новой точки зрения, исходя из только что раскрытой его стороны. На это и устремляется главное внимание как самого ученого, сделавшего данное открытие, так и многих других ученых. Это и есть третья фаза, когда, опираясь на совершенное открытие, наука делает дальнейший бросок вперед.

Так представляется процесс научного открытия, если мы будем анализировать его с содержательной стороны, учитывая лишь его главнейшие фазы, взятые, так сказать, в их макроскопическом масштабе.

2.

К анализу научного открытия как процесса, протекающего во времени, можно подойти еще и с иной стороны, если учитывать не только его макроскопические фазы, но и более мелкие, более детализированные ступени внутри этих фаз. Тогда картина научного открытия представится несколько иначе — в ее микроскопическом масштабе.

Если не касаться учения о химических элементах в древней натурфилософии и в механистическом естествознании XVII века—начала XVIII века, то первой предпосылкой к выработке тех представлений об элементах и их систематизации, которые просуществовали вплоть до сделанного Менделеевым открытия, было групповое открытие новых химических элементов.

До середины XVIII века их открывали только в одиночном порядке. Начиная же с середины XVIII века наряду с одиночными открытиями новых элементов все яснее стал выступать иной порядок их открытия, когда новые элементы обнаруживались в природе уже не как нечто совершенно изолированное от других элементов, а сразу целыми группами. Так, кобальт и никель были найдены в XVIII веке как природные спутники железа.

Позднее, уже в начале XIX века, были открыты такие же природные спутники платины — осмий и иридий,

которые составили еще одно естественное семейство. Одновременно с ними в тех же платиновых остатках были обнаружены палладий и родий, к которым в середине XIX века добавился рутений. В итоге образовалось еще одно естественное семейство — семейство палладия.

Гораздо сложнее и запутаннее была история открытия соединений редкоземельных элементов — церитов и гадолинитов. Их открытие совершалось путем разделения смесей, состоявших из нескольких химически весьма сходных между собой элементов, на отдельные компоненты.

Другой способ группового открытия элементов состоял в том, что сразу обнаруживалось несколько химически сходных новых элементов с помощью какого-либо физического или физико-химического метода анализа вещества. Происходило это так потому, что вновь открываемые элементы обладали определенным общим свойством.

Впервые такой способ открытия новых элементов был осуществлен в последней трети XVIII века, когда один за другим были открыты четыре новых элемента, которые при обычных условиях находятся в газообразном состоянии. Это были водород, кислород, азот; сюда следует добавить также и хлор. Их открытие было связано с развитием количественных методов химического анализа — весового и особенно объемного, на основе чего возникла тогда пневматическая (газовая) химия.

В еще большей степени групповое открытие новых элементов было обязано наличию общих свойств у нескольких химически сходных между собой элементов (полных химических аналогов). Благодаря этому тот или иной способ химического анализа позволял открывать их не поодиночке, а целой группой.

Так были впервые разложены в начале XIX века едкие щелочи, и из них были выделены два неизвестных щелочных металла — натрий и калий. Это было достигнуто благодаря применению электролиза для целей химического разложения сложных веществ.

Тем же способом были разложены щелочные земли и впервые выделено три щелочноземельных металла — кальций, стронций и барий. Вполне понятно, что один уже способ открытия новых элементов целыми группами наводил на мысль о существовании таких естественных групп, как щелочные и щелочноземельные металлы.

Точно так же в 60-х годах XIX века при помощи спектрального анализа удалось расширить группу щелочных металлов благодаря открытию рубидия и цезия. Вскоре тем же методом были открыты два элемента будущей III группы периодической системы — индий и таллий.

Но применение общих способов химического анализа или сопутствование одних элементов другим в природных условиях было только предпосылкой для того, чтобы строить систематизацию элементов по их групповым признакам, объединяя элементы в естественные семейства или группы. Сама же задача такой систематизации элементов по признаку особенности их свойств опиралась на два положения. Первым было наличие чрезвычайно большой химической близости у полных аналогов, выражающейся в том, что их соединения были химически весьма сходными. Так, все галогены, которые, кстати сказать, были открыты совершенно независимо один от другого, дают сходные в химическом отношении соединения с серебром, водородом, щелочными и щелочноземельными металлами и т. д. Между тем физическое состояние этих неметаллов в свободном состоянии, т. е. в виде простых веществ, при комнатной температуре весьма различно: хлор — газ, бром — жидкость, иод — твердое кристаллическое тело.

Вторым, не менее важным основанием для образования естественных групп служило то, что количественные характеристики физических свойств, входящих в каждую такую группу членов, обнаруживали правильную последовательность, если располагать элементы внутри группы по величине их атомного (или эквивалентного) веса. В связи с этим большую роль в подготовке открытия периодического закона сыграла атомистика Дальтона с ее фундаментальным понятием атомного веса и с ее законом простых кратных отношений, составляющим эмпирическую основу всего атомного учения в химии XIX века.

Так, если расположить по величине атомного веса три известных в начале XIX века щелочных металла, то составитя особая группа, или триада, по краям которой стоят литий ($\text{Li} = 7$) и калий ($\text{K} = 39$), а среднее между ними положение занимает натрий ($\text{Na} = 23$). При этом обнаруживается, что атомный вес натрия (23) равен как раз полусумме атомных весов лития и калия ($7 + 39 = 46$). Точно так же эквивалентный вес стронция ($\text{Sr} = 44$) равен как раз полусумме эквивалентных весов кальция ($\text{Ca} = 20$) и бария ($\text{Ba} = 68$).

То же самое обнаруживалось и у неметаллов. Так, в триаде галогенов атомный вес брома ($\text{Br} = 80$) оказывается равным почти в точности полусумме атомных весов хлора ($\text{Cl} = 35,5$) и иода ($\text{I} = 127$). При этом и по точкам плавления и кипения бром, будучи жидкостью, занимает промежуточное положение между газообразным хлором и кристаллическим иодом. Подобным же образом устанавливалась правильность в значениях удельных весов и других физических свойств у членов каждой триады.

Так, к концу первой четверти XIX века у химиков сложилось твердое убеждение, что элементы надо систематизировать путем разбивки на естественные группы. Но и в этом отношении в течение первой фазы открытия наука прошла ряд последовательных стадий развития. Сначала химики склонялись к мысли, что все элементы надо разделять только на триады, т. е. так, чтобы в каждой естественной группе находилось обязательно только три члена, причем соблюдалось бы условие, что по своим физическим свойствам средний член триады занимает промежуточное положение относительно ее крайних членов. Такова была идея Дёберейнера.

В дальнейшем в работах Дюма и других химиков была сделана попытка отказаться от слишком узкого, сковывающего возможность составления естественных групп условия обязательной триадности состава каждой группы. Было принято, что число членов группы может быть и больше трех. Так, число галогенов было увеличено до четырех путем включения сюда еще и фтора ($\text{F} = 19$). Число членов группы кислорода было также увеличено до четырех: кислород ($\text{O} = 16$), сера ($\text{S} = 32$), селен ($\text{Se} = 79$) и теллур ($\text{Te} = 128$). Группа азота стала иногда доводиться даже до пяти членов: азот ($\text{N} = 14$), фосфор ($\text{P} = 31$), мышьяк ($\text{As} = 75$), сурьма ($\text{Sb} = 122$) и висмут ($\text{Bi} = 210$).

В середине XIX века начали возникать первые идеи создания общей системы всех элементов, причем основой такой системы по-прежнему служили естественные группы, построенные в качестве обособленных и замкнутых групп или семейств. Они лишь приводились формальным способом в некоторое внешнее соотношение между собой, как это было, например, у Ленссена, который объединял три триады в одну энеаду, состоявшую из девяти элементов с сохранением внутри нее трех триад. Это была новая ступень внутри одной и той же подготовительной фазы

развития научного познания по пути к приближающемуся открытию периодического закона.

Почти вплотную к этому открытию подвели исследования взаимоотношений атомных весов элементов, причем атомные веса сопоставлялись уже не внутри одной какой-либо группы, а у членов разных групп. Однако до Менделеева дальше первых намеков на будущий закон дело не продвинулось. В одних случаях различные естественные группы чисто эмпирически сопоставлялись в рамках единой таблицы. Таким путем шли Одлинг (Англия) и Лотар Мейер (Германия). В других случаях высказывались первые намеки на закономерность. Так это было в «законе октав» Ньюлендса (Англия) и «земной линии» де Шанкуртуа (Франция). Это были первые, правда весьма еще слабые, но уже достаточно заметные зачатки будущего периодического закона.

Каждый круг исследований элементов составлял определенную стадию в подготовительной фазе. Такие же стадии мы обнаруживаем и в научном творчестве самого Менделеева на протяжении пятнадцати лет, предшествовавших этому открытию (1854—1869). В «Основах химии» позднее он писал, что у систематизации элементов имеются «четыре стороны дела»: изоморфизм; удельные объемы простых веществ и соединений; формы кислородных соединений элементов; соотношения в атомных весах элементов. Здесь сжато резюмирован путь самого Менделеева, приведший его к открытию периодического закона. В 1854 г., будучи еще студентом, Менделеев заинтересовался явлением изоморфизма и по окончании Педагогического института в Петербурге написал в 1855 г. диссертацию об изоморфизме. Уже это навело его на изучение взаимоотношений между химическими элементами, между их группами.

В 1856 году, продолжая свои исследования в том же направлении, он занялся удельными объемами и результаты исследования изложил в виде магистерской диссертации. Вскоре после этого, занявшись органической химией, он создал в 1861 г. теорию пределов, которая привела его к идее о существовании высшей, или предельной, формы кислородных и прочих соединений элементов. Наконец, исследование соотношений между атомными весами элементов Менделеев начал проводить с 1867 г. на кафедре химии в Петербургском университете. Там он начал читать курс лекций по химии, которые воплоти-

лись вскоре в его знаменитые «Основы химии». Их первый выпуск вышел в 1868 году, а второй — в начале 1869 года, как раз в тот момент, когда был открыт периодический закон.

Таким образом, весь предшествующий этому открытию путь развития всей химии свидетельствует о том, что здесь имеется множество следующих одна за другой ступеней, из которых по сути дела и складывается вся первая (подготовительная) фаза открытия.

3.

Сказанное относится и ко второй (решающей) его фазе, с той лишь разницей, что смена отдельных ступеней внутри нее совершалась неизмеримо быстрее, нежели это происходило в течение предшествующей фазы. Это вполне понятно. Ведь подготовительная фаза заняла более ста лет, а у самого Менделеева — около пятнадцати лет. Открытие же протекало в течение одного дня, точнее, в течение нескольких часов. Поэтому отдельные стадии возникали здесь чрезвычайно быстро и столь же быстро сменялись другими, следующими за ними стадиями.

Весь этот процесс протекал революционным образом, существенно отличаясь от сравнительно спокойного и плавного предшествующего ему эволюционного движения. Поэтому можно с полным основанием сказать, что это был революционный скачок в развитии химии.

Однако не следует представлять дело таким образом, что этот скачок проходил мгновенно. Напротив, и здесь мы обнаруживали определенные стадии, через которые последовательно прошла мысль Менделеева в течение 1 марта (17 февраля) 1869 года. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим, как протекало открытие периодического закона в течение этого дня.

В первой своей статье о периодическом законе Менделеев писал, что на поиски какой-либо системы простых тел (т. е. химических элементов), основанной на каком-то определенном точном начале, его толкнуло предпринятое им составление руководства к химии, названного «Основы химии». Спустя тридцать лет в «Списке моих сочинений» он снова, причем еще более категорично, подчеркнул, что периодичность элементов была найдена именно при обработке «Основ химии».

Непосредственное приближение Менделеева к идее о периодическом законе можно проследить по его первоначальным планам расположения отдельных групп химических элементов при их систематическом изложении в «Основах химии». Первоначально за основу расположения групп элементов Менделеев принял свойство атомности, как это делали в то время большинство химиков. Это соответствовало жераровской системе, основанной на понятии химического типа и развитой позднее Кекуле.

В соответствии с этим в первых выпусках книги первые четыре типических элемента описывались в следующем порядке: водород (1), кислород (2), азот (3) и углерод (4) (в скобках указана их атомность).

Менделеев отмечал, что взаимные соединения этих четырех элементов «могут служить типом для всех других химических соединений, т. е. представляют такие атомные отношения, в каких и подобных которым соединяются и другие элементы между собою. Значит, элементы можно различать по подобию их с Н, О, N, С». Но тут же он оговаривался; нельзя резко различать элементы по их сходству с Н, О, N и С или по их атомности, ибо в природе элементов существует больше разнообразия, нежели в этих четырех элементах. Например, многие элементы дают соединения, сходные и с соединениями О, и с соединениями N и С. Тем не менее первоначально Менделеев предполагал излагать группы элементов в таком порядке: сначала одноатомные — неметаллы (галогены) и металлы (щелочные); затем металлы, ведущие себя двойко — как одноатомные и как двухатомные (медь, ртуть; сюда же он относил и серебро); после них металлы двухатомные (щелочноземельные, кадмий, цинк) и неметаллы двухатомные (группа серы); затем металлы, ведущие себя двойко — и как двух- и как трехатомные (железо, хром, марганец и др.); затем металлы (алюминий и др.) и неметаллы (группа фосфора) трехатомные; наконец, металлы и неметаллы четырехатомные.

Таков был первоначальный план изложения систематической части «Основ химии». Осуществляя его, Менделеев описал группу галогенов (хлор и его аналоги: фтор, бром, иод). Чтобы перейти затем к описанию галогенов после углерода, он обратился к рассмотрению неорганической соли — хлористого натрия. В этом соединении самой природой сопоставлены представители двух наиболее полярных в химическом отношении групп — галогенов

(хлор) и щелочных металлов (натрий), но обладающих общим количественным признаком — одноатомностью

Описанные уже галогены Менделеев сопоставил по величине их атомного веса: $F = 19$; $Cl = 35,5$; $Br = 80$; $I = 127$. Этим заканчивался второй выпуск книги, который вместе с первым составил первую часть «Основ химии». Это было в самом конце 1868 года. В начале 1869 года Менделеев приступил к написанию третьего выпуска.

В соответствии с первоначальным планом он начал с натрия и его аналогов. Таким образом, самым естественным путем в процессе работы над «Основами химии» переход от первой части ко второй осуществился у Менделеева как переход от описания группы галогенов к описанию группы щелочных металлов, т. е. как прямое и непосредственное сопоставление и сближение обеих этих групп. Первые две главы второй части посвящены натрию и его аналогам. Здесь говорится, что подобно тому, как хлору, содержащемуся в поваренной соли, соответствует ряд аналогичных элементов: фтор, бром, иод, точно так же и натрию (в поваренной соли) соответствует ряд аналогичных элементов: литий $Li = 7$, калий $K = 39$, рубидий $Rb = 85,4$ и цезий $Cs = 133$. Эти элементы столь же сходны с натрием, как бром, фтор и иод с хлором. В дальнейшем Менделеев обращает внимание на то, что при всем качественном различии есть, однако, важное количественное *сходство между галогенами и щелочными металлами*. Это сходство выражают, причисляя оба эти разряда элементов к числу одноатомных.

Итак, внутри каждой из двух сопоставленных групп элементы располагаются по возрастанию атомного веса, причем в каждой из них в отдельности наблюдается одно и то же закономерное изменение физических и химических свойств в зависимости от величины атомного веса. Но нет еще пока мысли сопоставить одну группу с другой по величине атомных весов их членов. Обе группы уже сопоставлены, но не по этому признаку.

Вполне понятно, что после окончания главы, посвященной щелочным металлам, перед Менделеевым возник вопрос: какую группу металлов описывать после них? Если придерживаться принципа расположения по величине атомности, то следовало перейти сначала к металлам, дающим соединения обоих типов — RX и RX_2 (медь, ртуть и серебро). Но если принять принцип расположения по величине атомного веса, то следовало пе-

рейти к щелочноземельным металлам, так как нет другой группы металлов, которые имели бы атомные веса, столь близкие к атомным весам щелочных металлов. Этого же требовало естественное сходство между щелочными и щелочноземельными металлами. Но для этого необходимо было сопоставить разные группы элементов по величине атомных весов их членов, чего до тех пор Менделеев не делал.

В третьей главе второй части «Основ химии», посвященной теплоемкости, Менделеев пришел к выводу, что в следующей (четвертой) главе надо описать щелочноземельные металлы, но не группу серебра, меди и ртути и не группу цинка и кадмия. Однако строго объективного обоснования для этого он еще не мог выдвинуть. В поисках такого обоснования он и обратил внимание на близость значений атомных весов членов различных групп металлов. Сопоставив значения атомных весов членов этих групп, он затем пришел к выводу, что такое сопоставление дает строго объективное оправдание и обоснование выявленной последовательности в расположении трех названных групп: 1) галогены, 2) щелочные металлы и 3) щелочноземельные металлы. Отсюда уже прямо вытекал основной принцип зависимости свойств элементов от их атомного веса. В соответствии с этим четвертую главу, посвященную щелочноземельным металлам и их соединениям, Менделеев начинает с сопоставления магния и кальция с натрием и калием, рассматривая сразу же соотношения в величинах атомных весов, какие существуют между этими четырьмя металлами. Он пишет, что атомный вес магния равен 24, кальция 40, тогда как атомные веса натрия и калия 23 и 39, т. е. последние на одну единицу меньше первых. В дальнейшем он отмечает, что в группе щелочноземельных металлов стронций и барий стоят к кальцию столь же близко и совершенно в таком же отношении, как рубидий и цезий — к калию. Это видно даже из сравнения атомных весов этих элементов: для калия, рубидия и цезия они равны 39, 85,4 и 113; для кальция, стронция и бария — 40, 87,6 и 137. Значит, атомные веса щелочноземельных металлов несколько больше атомных весов соответственных щелочных металлов, как и атомный вес Mg больше атомного веса Na.

Таким образом, анализ тех глав «Основ химии», которые писались в начале 1869 года, дает возможность сделать следующие выводы:

1) В процессе написания «Основ химии» Менделеев сопоставлял элементы целыми группами, посвящая этим группам последовательно одну за другой главы книги; последовательность глав приводила к сопоставлению соответствующих групп в будущей системе элементов в том же порядке.

2) Сопоставление он начал с двух групп наиболее несходных элементов (галогенов и щелочных металлов).

3) Он пришел к заключению, что вслед за описанием группы щелочных металлов следует описывать не серебро, медь, ртуть и другие подобные им элементы, а группу щелочноземельных металлов.

4) С целью научного, принципиального обоснования такой последовательности Менделеев обратил внимание на то, что обе группы элементов следуют естественно одна за другой в порядке возрастания атомных весов соответствующих членов.

5) В итоге принцип расположения элементов в порядке возрастания атомных весов был установлен не только внутри группы сходных элементов, но и *для самих этих групп*.

4.

Возникновение идеи о том, что надо сопоставлять элементы разных групп по величине их атомных весов, а значит, и сами эти группы, явилось первым и самым важным шагом в открытии, сделанном Менделеевым. В личном научном архиве ученого был обнаружен исключительно важный документ — письмо А. И. Ходнева, датированное 17 февраля 1869 года, на обороте которого Менделеев сделал первые записи, касавшиеся соотношения атомных весов элементов разных групп (рис. 1). Он начал с сопоставления двух полярно противоположных в качественном отношении элементов — калия и хлора, обладающих близкими атомными весами: $K = 39$, $Cl = 35,5$. Затем Менделеев на том же письме делает следующие выкладки, сопоставляя атомные веса группы щелочных металлов с атомными весами группы магния, цинка и кадмия.

Это составляет первый шаг открытия.

Когда он был сделан, Менделеев приходит к мысли свести все элементы в общую таблицу на основании их атомных весов. Конкретный прием составления такой

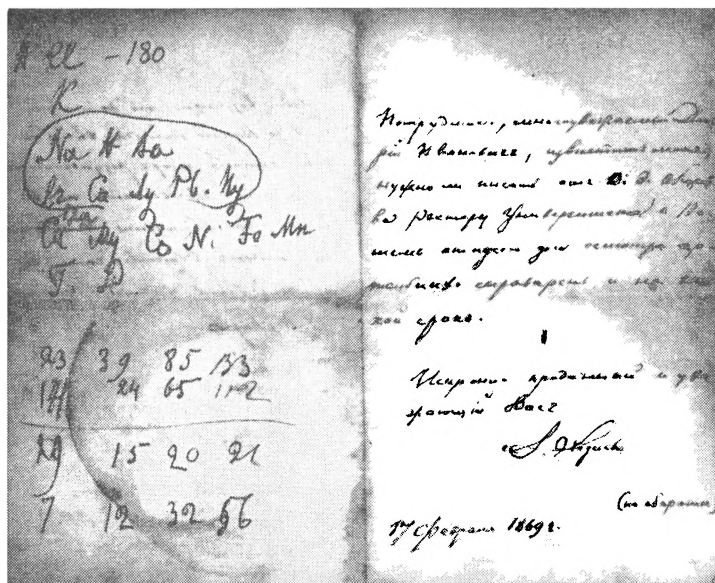


Рис. 1. Фотокопия письма секретаря Вольного экономического общества А. И. Ходиева с первыми записями Д. И. Менделеева.

таблицы состоял в том, чтобы сближать разные группы элементов так, чтобы в непосредственном соседстве оказывались элементы разных групп с наиболее близкими атомными весами, как это уже сделано было в случае калия и хлора: между $Cl = 35,5$ и $K = 39$ в то время не было известно никакого другого элемента с промежуточным значением атомного веса. Значит, калий и хлор *непосредственно* должны были примкнуть один к другому.

Это составило второй важный шаг в процессе начатого уже открытия. На отдельном листке бумаги, имеющем ту же дату—17 февраля 1869 года, Менделеев начинает сопоставлять, согласно указанному принципу, различные группы элементов, подписывая элементы с меньшими атомными весами под элементами с большими атомными весами и определяя разности между ними (рис. 2).

Сначала у Менделеева образовалась верхняя неполная табличка, состоявшая из семи групп, каждая из которых писалась в виде горизонтальной строки. В табличку вошла почти половина всех известных тогда элементов,

17/2/1869
 Ca = 40 K = 87 Na = 137
 F = 19 Cl = 35.5 Br = 80 I = 127
 O = 16 S = 32 Se = 74 Te = 128
 N = 14 P = 31 As = 75 Sb = 122
 C = 12 Si = 28 ¹³ Zn = 89 ¹² Sn = 118
 H = 1.008 ¹⁸ Cu = 63 ¹⁰⁴ Ag = 108
²⁰⁰ Li = 7 ²⁴ Mg = 24 ⁶⁵ Zn = 65 ¹¹² Pb = 112
²³ Na = 23 ⁶³ Cu = 63 ¹⁰⁸ Pt = 108
 K = 39 ¹¹⁶ Ba = 116
 ↓
 He 4 Ne 20 Ar 36 Kr 84 Xe 131 Rn 222
 Fr 87 Ra 226 Ac 227 Th 232 Pa 231 U 238 Np 237 Pu 244 Am 243 Cm 247 Bk 247 Cf 251
 { ²³ Li 23 ²³ Na 23 ³⁹ K 39 ⁸⁷ Rb 87 ¹³³ Cs 133 ²²³ Fr 223
¹⁹ F 19 ³⁵ Cl 35 ⁷⁹ Br 79 ¹²⁷ I 127
¹⁶ O 16 ³² S 32 ⁷⁴ Se 74 ¹²⁸ Te 128
¹⁴ N 14 ³¹ P 31 ⁷⁵ As 75 ¹²² Sb 122 ¹²² Bi 122
¹² C 12 ²⁸ Si 28 ⁷² Ge 72 ¹¹⁸ Sn 118 ¹¹⁸ Pb 118
 C. 12 ¹⁴ N 14 ¹⁶ O 16 ¹⁸ F 18 ²⁰ Ne 20
 H 1 He 4 Li 7 Be 9 B 11 C 12 N 14 O 16 F 19 Ne 20
 Na 23 Mg 24 Al 27 Si 28 P 31 S 32 Cl 35.5 Ar 36 K 39 Ca 40 Sc 45 Ti 48 V 51 Cr 52 Mn 55 Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63 Zn 65 Ga 70 Ge 72 As 75 Se 74 Br 79 Kr 84 Rb 85 Sr 88 Y 88 Zr 91 Nb 93 Mo 96 Tc 98 Ru 101 Rh 103 Pd 106 Ag 108 Cd 112 In 115 Sn 118 Sb 122 Te 128 I 127 Xe 131 Ba 137 La 139 Ce 140 Pr 141 Nd 144 Pm 145 Sm 150 Eu 152 Gd 157 Tb 159 Dy 163 Ho 165 Er 167 Yb 173 Lu 175 Hf 178 Ta 182 W 186 Re 186 Os 190 Ir 192 Pt 195 Au 197 Hg 201 Tl 204 Pb 208 Bi 209 Po 209 At 210 Rn 222 Fr 223 Ra 226 Ac 227 Th 232 Pa 231 U 238 Np 237 Pu 244 Am 243 Cm 247 Bk 247 Cf 251

Рис. 2. Автограф двух неполных таблиц элементов (17 февраля 1869 г.).

причем наиболее изученных (31 элемент). Столкнувшись с первыми трудностями, связанными с необходимостью включать в таблицу менее изученные элементы, Менделеев, чтобы не запутаться в записях, приступил к частичному переписыванию первой неполной таблички в виде новой (нижней) таблички элементов. Эта нижняя табличка осталась также незавершенной, неполной. Но она охватила собой уже 10 групп, а число включенных в нее элементов достигло 42, т. е. двух третей от общего числа всех известных тогда элементов.

Тем не менее по мере того как в нее вносились все новые и новые элементы, картина их распределения все более усложнялась и запутывалась; поэтому трудно было надеяться, что таким путем Менделееву удастся довести построение таблицы до конца.

Главный же результат, выявленный на этой ступени открытия, состоял в следующем. Во всех случаях оказывалось, что атомные веса у элементов одной из сопоставленных групп были меньше, чем атомные веса у элементов другой группы. При этом не только знак разности, но и порядок ее величины был примерно одним и тем же. Так, у щелочноземельных и щелочных металлов получались разности: $\text{Ca} - \text{K} = 40 - 39 = 1$; $\text{Sr} - \text{Rb} = 87 - 85 = 2$; $\text{Ba} - \text{Cs} = 137 - 133 = 4$. Далее, у членов групп щелочных металлов и галогенов обнаруживалась такая же картина: $\text{Na} - \text{F} = 23 - 19 = 4$; $\text{K} - \text{Cl} = 39 - 35,5 = 3,5$; $\text{Rb} - \text{Br} = 85 - 80 = 5$; $\text{Cs} - \text{I} = 133 - 127 = 6$.

Это показало, что разности имеют тенденцию немного возрастать с увеличением атомного веса. Только пара Те и I составляла исключение, так как атомный вес теллура ($\text{Te} = 128$) оказался не меньше, а больше стоящего над ним иода ($\text{I} = 127$). Как известно, здесь имеет место одна из тех «аномалий», сущность которых была разъяснена лишь в XX веке на основе понятия изотопии.

Другим важным результатом, который, по всей видимости, Менделеев мог обнаружить при составлении нижней неполной таблички, было то, что начало одного столбца таблички вплотную смыкалось с концом соседнего столбца. Это означало, что элементы, расположенные таким способом в таблицу, фактически образуют единый ряд, в котором через известное число членов повторяются одни и те же их свойства. А это и было самой сутью закона периодичности, признаки которого могли наметиться уже на данной ступени процесса открытия.

Действительно, в нижней табличке мы видим, что натрий ($\text{Na} = 23$), стоящий сверху второго столбца, непосредственно примыкает к магнию ($\text{Mg} = 24$), стоящему внизу третьего (соседнего с ним) столбца. Однако одного этого наблюдения все же было бы недостаточно для того, чтобы сделать вывод о том, что элементы, расположенные в общий ряд по величине их атомного веса, обнаруживают периодическое повторение свойств. Такое умозаключение могло быть сделано лишь на следующей ступени открытия.

Но прежде чем переходить к ее рассмотрению, вспомним, что говорилось выше об экране, который заслоняет от мысленного взора ученых то новое, что им предстоит открыть. В данном случае таким экраном была привычка, ставшая прочной традицией, сближать между собой только сходные элементы, образуя из них естественные группы и семейства. Сближать же несходные элементы химикам казалось не только ненужным, но и просто недопустимым. Другими словами, мысль громадного большинства химиков крепко-накрепко была привязана к идее, что в основу систематизации (группировки) элементов следует положить их *особенные* признаки, проявляющиеся в наличии у них полной химической аналогии. Отсюда следовало, что только полное химическое сходство элементов и должно учитываться при их классификации. Остановка на стадии особенности как раз и явилась экраном, препятствовавшим переходу мысли химиков на более высокую стадию, на которой в качестве всеобщего должен был раскрыться закон, охватывающий все химические элементы.

Подобное ограничение выступило, например, так: с калием как щелочным металлом сопоставлялись только его полные аналоги из той же группы щелочных металлов, но не члены других групп, в особенности же полярно противоположных, таких, как галогены. Менделеев же начал свое открытие именно с сопоставления двух полярно противоположных элементов — калия и хлора; он учитывал количественную близость их общего свойства (атомного веса) при качественной противоположности химизма самих элементов. Этим он сразу снял со своих мысленных очей те шоры, которые мешали химикам до тех пор перейти со стадии особенности в познании химических элементов на стадию всеобщности и отыскать скрытый до тех пор закон природы, которому подчиняются все элементы и на основе которого только и можно было строить естественную систему элементов.

Сам Менделеев тонко подметил то главное, что составило самую суть сделанного им открытия. Он писал в конце первой статьи о периодическом законе: «Цель моей статьи была бы совершенно достигнута, если бы мне удалось обратить внимание исследователей на те отношения в величине атомного веса *несходных* элементов, на которые, сколько то мне известно, до сих пор не обращалось почти никакого внимания» [1, стр. 31].

Двадцать лет спустя в своем Фарадеевском чтении (1889 год) Менделеев вновь вернулся к этому вопросу и показал, почему первые попытки создать общую систему элементов на основе их атомного веса не вызвали никакого интереса со стороны подавляющего большинства химиков. Причину этого он видел в том, что привычка сближать в естественные группы только одни сходные элементы глубоко вошла в сознание химиков и одиночные попытки сопоставлять необходимые элементы по величине их атомных весов не могли привлечь чьего-либо внимания, а потому оставались без последствий. Для того чтобы обратить внимание химиков на необходимость сближать по величине атомного веса не только сходные, но и не сходные в химическом отношении элементы, Менделееву потребовалось провести гигантскую работу, занявшую почти три года. В итоге этой работы Менделеев смог выдвинуть такие положения и высказать такие предвидения, проверка которых давала в руки химиков объективный критерий для определения истинности самого периодического закона.

Без этого открытый Менделеевым закон природы не смог бы утвердиться в науке, т. е. не был бы признан за действительный закон природы. Но это уже относится к третьей фазе научного открытия, о которой речь будет идти ниже.

5.

Вернемся к анализу процесса открытия периодического закона в его решающей фазе. После того как Менделеев составил две неполные таблицы элементов на отдельном листке бумаги (это составило важную ступень в ходе открытия), он убедился в том, что довести таким путем начатое открытие до конца чрезвычайно затруднительно, даже, казалось бы, невозможно. Ведь оставалась не включенной в таблицу еще треть, причем наименее изу-

ченных элементов; но и многие из тех элементов, которые Менделееву удалось включить в последнюю очередь в нижнюю табличку, вызывали сомнение относительно правильности их места в таблице.

Если бы Менделеев продолжал вносить в свою таблицу все новые и новые элементы, то ему приходилось бы без конца переписывать заново всю таблицу, поскольку требовалось постоянно менять места для уже внесенных в нее элементов. Это также влекло за собой переписку всей таблицы — иначе трудно было бы разобраться в том, что же получается в итоге переносов элементов с одного места на другое.

Как раз в этот момент застал Менделеева А. А. Иностранцев. По его свидетельству, Менделеев на заданный ему вопрос, чем он занят, ответил, что в голове у него уже все сложилось, а выразить это таблицей он не может.

Далее у Менделеева возникла мысль отказаться от написания таблицы элементов, а воспользоваться способом раскладывания карточного пасьянса. Этот прием позволял избежать необходимости переписывать без конца таблицу после ряда внесенных в нее изменений, а можно было просто перекладывать карточки с написанными на них данными об отдельных элементах с места на место. При этом в каждый данный момент можно было видеть всю картину достигнутого распределения элементов в таблице, не заслоненную какими-либо перечеркиваниями и исправлениями.

Так возникла самая важная и самая длительная по времени ступень решающей фазы открытия. В течение нескольких часов раскладывания своеобразного «химического пасьянса» Менделеев расположил в таблицу все известные в то время 63 элемента и открыл лежащий в основе этого их расположения периодический закон. В результате образовалась полная черновая таблица элементов, которую мы назовем «пасьянсной», поскольку в ней зафиксирован каждый шаг раскладываемого Менделеевым «химического пасьянса» (рис. 3 и 4).

Но и внутри отмеченной («пасьянсной») ступени были свои, еще более мелкие ступеньки, когда в ходе раскладывания «химического пасьянса» делались принципиально важные шаги по пути к открытию и формулировке периодического закона.

Анализ полной черновой таблицы приводит к выводу, что ее составление Менделеев начал с расположения в ряд

группы щелочных металлов (первая строка); затем под ними он расположил в ряд группу галогенов. Получились две строки:

$$\begin{array}{cccccc} \text{Li} = 7 & \text{Na} = 23 & \text{K} = 39 & \text{Rb} = 85,4 & \text{Cs} = 133 \\ \text{F} = 19 & \text{Cl} = 35,5 & \text{Br} = 80 & \text{I} = 127 \end{array}$$

Из сопоставления атомных весов членов обеих групп следовало, что во всех без исключения случаях атомные веса при переходе от щелочных металлов к галогенам убывают и эта убыль всегда составляет величину порядка нескольких атомных единиц. Именно эти совпадающие между собой изменения атомного веса для каждой пары сопоставляемых членов различных групп элементов и наводили на мысль, что здесь имеет место определенная закономерность, а не случайное совпадение. Впоследствии в последних изданиях «Основ химии» Менделеев вспоминал: «Вот я и стал подбирать, написав на отдельных карточках элементы с их атомными весами и коренными свойствами, сходные элементы и близкие атомные веса, что быстро и привело к тому заключению, что свойства элементов стоят в периодической зависимости от их атомного веса, причем, сомневаясь во многих неясностях, я ни на минуту не сомневался в общности сделанного вывода, т. к. случайности допустить было невозможно» [1, стр. 326].

Вслед за тем Менделеев подписал под группой галогенов группу кислорода ($\text{O} = 16$, $\text{S} = 32$, $\text{Se} = 79,4$, $\text{Te} = 128$), под ней группу азота ($\text{N} = 14$, $\text{P} = 31$, $\text{As} = 75$, $\text{Sb} = 122$, $\text{Bi} = 210$) и ниже группу углерода ($\text{C} = 12$, $\text{Si} = 28$, $\text{Sn} = 118$); еще ниже шла группа магния ($\text{Mg} = 24$, $\text{Zn} = 65,2$, $\text{Cd} = 112$) и группа меди ($\text{Cu} = 63,4$, $\text{Ag} = 108$, $\text{Hg} = 200$). Костяк будущей периодической системы элементов выявился достаточно четко, когда последний член третьего столбца ($\text{Mg} = 24$) оказался непосредственно примыкающим к первому члену предыдущего столбца ($\text{Na} = 23$). Следовательно, образовался непрерывный ряд элементов, разделенный на столбцы (периоды), в которых свойства элементов периодически повторялись по мере последовательного изменения атомного веса.

Основу будущей системы составили 27 перечисленных выше элементов, размещение которых в «пасьянсе» с самого же начала не встретило трудностей. Но всего Менделееву предстояло разместить в системе не 27, а 63 элемента, которые были изучены в то время с большей или

меньшей достоверностью. Следовательно, требовалось найти место еще для 36 элементов.

Следуя ранее установившейся традиции, Менделеев считал вначале, что металлы бериллий ($\text{Be} = 14$), алюминий ($\text{Al} = 27,4$) и железо ($\text{Fe} = 56$), которые, по предположению, считались трехатомными, должны составить одну естественную группу элементов. В дальнейшем выяснилось, что эта группа оказалась составленной искусственно, неправильно. Алюминий как трехатомный элемент был приведен в связь с бором ($\text{B} = 11$), причем после этого сюда же были отнесены уран ($\text{U} = 116$) и золото ($\text{Au} = 197$). Для бериллия же открылось место ниже бора в ряду магния, т. е. в ряду двухатомных элементов. Но сюда не подходил первоначально принятый его атомный вес ($\text{Be} = 14$). Менделеев сделал смелое предположение, что значение атомного веса бериллия определено неверно и его атомный вес надо уменьшить с 14 до 9,4. Впоследствии Менделеев указывал, что еще раньше И. В. Авдеев возражал против глиноземной формулы для окиси бериллия (Be_2O_3) и настаивал на магниевой формуле (BeO) для нее. Тем самым Авдеев устанавливал связь бериллия не с алюминием, как это делали большинство химиков, а с магнием. Так сделал позднее и Менделеев на основании периодического закона.

В ходе «пасьянса» у Менделеева сначала стала складываться так называемая короткая таблица элементов; это получилось, когда Менделеев поставил ванадий между фосфором и мышьяком, титан и цирконий — между кремнием и оловом. Но затем он отказался от такого расположения элементов и свел первый вариант периодической системы к так называемой длинной таблице, где большие периоды не подразделяются на две части, а ставятся целиком в один ряд.

После нескольких неудачных попыток разместить семейства железа, палладия и платины обособленно друг от друга в разных концах таблицы, Менделеев сопоставил их вместе, получив прообраз будущей VIII группы.

В ряде случаев при помещении того или иного элемента в данную группу Менделеев придерживался принципа атомности, т. е. равенства значений атомности данных элементов либо в их наиболее устойчивых соединениях, либо вообще в любых их соединениях. По этой причине свинец, образующий PbO , попал в один ряд со щелочноземельными металлами, у которых состав окислов

RO, а таллий, дающий Tl_2O , в один ряд со щелочными металлами, у которых состав окислов R_2O . Но при этом не учитывалось, что первый дает также высшие соединения состава PbX_4 , а второй — состава TlX_3 . На этом же основании ртуть, образующая окисел Hg_2O , попала в один ряд с серебром, хотя она дает и высший окисел HgO .

В итоге более или менее удачно в таблице разместилось 56 элементов. Не нашли в ней места семь элементов: индий, иттрий, торий и четыре редкоземельных. Кроме того, Менделеев сомневался в истинности открытия тербия.

Так в течение всей «пасьянской» ступени решающей фазы открытия мысль Менделеева прошла последовательно несколько ступенек; исправление атомного веса бериллия; образование частичной таблички из трех семейств будущей VIII группы периодической системы; предсказание будущего экасилиция и вычисление его предположительного атомного веса ($x = 72$), сделанные на полях (слева внизу) черновой «пасьянской» таблицы, и многие другие шаги, осуществляющиеся в ходе раскладывания «пасьянса».

В тот же день, 17 февраля 1869 года, Менделеев послал в типографию составленную им таблицу (рис. 5), предварительно переписав ее набело в порядке возрастания атомных весов элементов (ранее, составляя ее, он располагал элементы в порядке убывания их атомных весов). Спустя 11 дней она была отпечатана под названием «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» и разослана Менделеевым многим отечественным и иностранным химикам.

Составление «Опыта системы элементов» знаменовало заключительную ступень второй (решающей) фазы открытия. Но прежде чем переходить к краткому рассмотрению третьей (последней) его фазы, остановимся на тех спорах, которые возникли в связи с различным пониманием процесса открытия в день 1 марта (17 февраля) 1869 года.

6.

История открытия периодического закона долгое время оставалась загадкой. До 1949 г. (время обнаружения нами полной черновой «пасьянской» таблицы элементов и ее дешифровки и истолкования) существовали различные непроверенные предположения и догадки, ставшие легендами, в том числе и легенда о том, будто Менделеев открыл периодический закон ... во сне!

Оубитъ ^{См. на с. 6} элементъ въ Р,

No. 100

D. manducula

Many accept
Kopp. & Lyons

$H=1$ $?=8$ $?=32$ $C_1=634$ $L_1=106$ $k_1=200$
 $B=94$ $A_1=24$ $X_1=65.1$ $C_2=112$ $B_2=116$ $A_2=197$
 $B=11$ $A_2=244$ $?=68$ $k_2=118$ $S_1=118$ $S_2=112$ $A_3=910$
 $C_1=18$ $L_1=28$ $?=70$ $S_2=120$ $T_1=125$
 $N_1=14$ $P=31$ $A_3=75$ $T_2=125$
 $O=16$ $L_2=32$ $L_2=74.4$ $C_3=133$ $H_2=201$
 $T=12$ $C_2=35.5$ $N_2=20$ $A_1=137$ $H_1=257$
 $L_1=7$ $N_2=23$ $K=39$ $A_2=87.6$
 $?=45$ $C_1=92$
 $? C_2=58$ $A_2=94$
 $? H_2=60$ $A_2=85$
 $? P_2=75$ $H_2=118$

Essai d'une ^{ystème} ~~un~~ ^{un} des éléments
d'après leurs poids atomiques et
fonctions chimiques par H. Morawitz
X peut se décomposer en deux

18 $\frac{II}{17}$ 69.

[illegible]

Август 1884. Копия в 16 к. 6 стр. 99

К числу таких легенд, получивших особенно сильную поддержку у ряда химиков, относилась следующая: считалось, что свое открытие Менделеев сделал, расположив сразу в единый ряд все элементы по величине их атомного веса и обнаружив при этом периодическое повторение свойств у элементов. После этого он, дескать, разрезал составленный им единый ряд элементов на отдельные периоды и поместил их один под другим. В итоге сразу же получилась известная нам периодическая система элементов.

В действительности же процесс открытия происходил совершенно иначе: Менделеев сопоставлял между собой не отдельные элементы сразу в общий ряд, а различные группы, взятые как целое, заранее ему данное. В этом и проявился тот факт, что при переходе от особенного ко всеобщему (от особых естественных групп к общей системе элементов и лежащему в ее основе общему закону природы) Менделеев не только не отбрасывал и не игнорировал особенного (естественные группы), а исходил из него, опираясь полностью на него.

Два года спустя после сделанного им открытия, в марте 1871 года, он писал: «Я принял, за небольшим исключением, те же группы аналогичных элементов, но при этом я поставил себе цель исследовать закономерность во взаимном отношении групп. При этом я пришел к вышеупомянутому общему принципу, который применим ко всем элементам...» [1, стр. 388].

Спустя еще шесть лет в третьем издании «Основ химии» (1877 г.) Менделеев охарактеризовал тот путь, который привел его к открытию периодического закона. Он писал: «Сходные между собою галоиды дают и низшие, и высшие формы соединений одни и те же. Таковы же и щелочные металлы, также щелочноземельные. Давно известно много таких групп сходных элементов... Но знакомство с ними невольно наводит на вопросы: где же причина сходства и каково отношение групп друг к другу? Без ответа на эти вопросы легко при образовании групп впасть в заблуждение... Ближе или естественнее всего искать зависимости между свойствами и сходствами элементов и атомными их весами.

Такова основная мысль, заставляющая расположить все элементы по величине их атомного веса. А при этом тотчас замечается повторение свойств в периодах элементов.

Примеры этому мы уже знаем:

Галогиды:	F = 19;	Cl = 35,5;	Br = 80;	I = 127
Щелочные металлы:	Na = 23;	K = 39;	Rb = 85;	Cs = 133
Щелочноземельные металлы:	Mg = 24;	Ca = 40;	Sr = 87;	Ba = 137

В этих группах видна сущность дела. Галоиды обладают атомными весами меньшими, чем щелочные металлы, а эти последние — меньшими, чем щелочноземельные. Атомный вес азота меньше, чем фтора, а аналоги азота P, As, Sb имеют вес меньший, чем галоиды. А потому, если все элементы расположить по величине их атомного веса, то получится периодическое повторение свойств» [2, стр. 348—349].

Совершенно ясно, что здесь Менделеев резюмирует реальную историю своего открытия периодического закона, которое было сделано именно при обработке «Основ химии». Не случайно в качестве примера приведены как раз те три группы элементов, сопоставление которых было дано ходом написания последних глав первой части и первых глав второй части «Основ химии».

Уже эти свидетельства самого автора открытия доказывают, что открытие было сделано отнюдь не путем образования сразу же единого ряда всех элементов, расположенных по величине их атомного веса, а путем сопоставления и сближения целых групп элементов, которые Менделеев взял у своих предшественников почти без изменений. Главное же внимание он направил на выяснение того, как взаимоотносятся между собой эти уже готовые группы.

Решающим же аргументом против гипотезы о том, что Менделеев сделал свое открытие, начав сразу же составлять единый ряд всех элементов, служат материалы, обнаруженные в 1949 году и позднее в научном архиве ученого. Расшифровка этих материалов дала возможность почти во всех деталях восстановить весь процесс открытия периодического закона и подтвердить, что это открытие было действительно совершено путем сближения и сопоставления целых групп химических элементов [3—7].

7.

Если подготовительная (эволюционная) и решающая (революционная) фазы открытия слагались из множества отдельных ступеней, по которым последовательно происходило восхождение научной мысли с одной

ступени на другую, то это же относится в еще большей мере к последующей фазе того же процесса, которая началась немедленно вслед за сделанным открытием и явилась его дальнейшим развитием.

Здесь можно выделить прежде всего те стадии, которые прошла мысль самого Менделеева.

Прежде всего надлежало разъяснить и обобщить сделанное уже открытие. Этим Менделеев занялся немедленно после 1 марта (17 февраля) 1869 года. Статью, посвященную полученным результатам, он передал в «Журнал Русского химического общества» и просил его редактора (Н. А. Меншуткина) зачитать ее на очередном заседании Русского химического общества, которое состоялось 6 (18 марта) 1869 года.

Статья называлась «Соотношение свойств с атомным весом элементов». В ней подробно прослеживался логический ход мыслей Менделеева, приведший его к открытию.

Кроме того, Менделеев составил множество новых вариантов таблицы элементов; часть из них вошла в статью, а часть осталась неопубликованной и была найдена в его архиве лишь в 1949 году и позднее.

Открытие, сделанное Менделеевым 17 февраля 1869 года, было лишь началом разработки естественной системы химических элементов. Был установлен главный принцип, гласивший, что физические и химические свойства простых веществ и соединений составляют периодическую функцию атомного веса элементов. Это и означало, что был открыт новый закон природы. При этом было уже точно установлено, что роль аргумента в алгебраическом выражении закона играет атомный вес. В черновом наброске выводов к статье «Соотношение свойств с атомным весом элементов» Менделеев писал: «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют периодическую функцию так, что если бы удалось выразить химические свойства каждого элемента числом и если бы по оси абсцисс отложить пай, а за ординаты принять свойства, то получилась бы волнообразная кривая, изгибы которой представляют сходство очертаний в разных частях кривой» [3, стр. 28].

Однако тогда еще не было точно известно, какие численно измеримые физические и химические свойства элементов могут и должны играть роль функции в алгебраическом выражении периодического закона. Были и другие

существенные пробелы в первоначальном «Опыте системы элементов»: семь малоизученных элементов остались вне пределов таблицы и этим явно нарушали общность открытого периодического закона; в таблице остались свободные места, заполнить которые должны были, по мнению Менделеева, еще не открытые элементы (между тем первоначальная таблица не позволяла заранее вычислить значения их свойств); атомные веса одних элементов (например, урана) или атомность других (свинца, таллия) были определены неточно, вследствие чего эти элементы первоначально заняли в системе не свойственные им места; в данной форме таблицы элементов не были отражены все наиболее существенные связи и соотношения между элементами.

«Так, например, ванадию, — писал Менделеев в марте 1869 года, — судя по исследованиям Роско, должно быть дано место в ряду азота, его атомный вес (51) заставляет его поместить между фосфором и мышьяком. Физические свойства оказываются ведущими к тому же самому определению положения ванадия: так, хлорокись ванадия VOCl_3 представляет жидкость, имеющую при 14° удельный вес 1,841 и кипящую при 127° , что и приближает ее, а именно ставит выше соответственного соединения фосфора» [1, стр. 24].

Продолжая рассуждать в этом же направлении, Менделеев приходит к выводу, что составила бы следующая часть таблицы:

Si = 28	Ti = 50	? = 70
P = 31	V = 51	As = 75
S = 32	Cr = 52	Sb = 79
Cl = 35,5	Mn = 55	Br = 80

Такая таблица получается, если каждый большой период разделить на два ряда, а затем сдвоить образовавшиеся ряды элементов. Поэтому такую таблицу называют короткой.

Иначе говоря, между элементами существуют двойственные, или двусторонние отношения: фосфор есть полный аналог мышьяка и неполный, но близкий, аналог ванадия; сера — полный аналог селена и неполный — хрома; калий — полный аналог рубидия и цезия и неполный — меди и серебра: кальций — полный аналог стронция и бария и неполный — цинка и кадмия и т. д. В длинной

таблице элементов учитываются лишь самые главные и резко выраженные связи между полными аналогами и не учитываются остальные связи, хотя и не столь резко выраженные, но не менее существенные. Короче говоря, в данной таблице исчезает двойственность отношений между элементами. Она выявляется в должной степени лишь в короткой таблице.

Развитие Менделеевым сделанного им открытия шло в течение 1869—1870 годов по пути перехода от длинной таблицы («Опыта системы элементов») к короткой, которую он назвал «Естественной системой элементов».

Путь, каким шел Менделеев при разработке своего открытия после февраля 1869 года, был в основном противоположен тому, каким он шел до этого открытия: теперь он переходит от общего (закона) к уточнению отдельного, особенного и к предсказанию еще неизвестного, вытекающего из общего закона.

Прежде всего в течение 1869 года были установлены две периодические функции атомных весов: физическая (атомные объемы) и химическая (состав, или «форма» высших солеобразующих окислов).

Еще летом 1869 года Менделеев обратился к выяснению связи между атомными объемами и атомными весами элементов. Здесь ему пригодилась разработка «второй стороны дела», содержащаяся в его диссертации 1856 года «Удельные объемы». Подсчеты и сопоставления быстро выявили, что в пределах каждого периода атомные объемы сначала резко падают, начиная от своего максимального значения у щелочных металлов, затем достигают некоторого минимума, а потом вновь начинают постепенно возрастать у неметаллов, достигая наибольшего значения у галогенов.

Для больших периодов наблюдалось, что в первой их половине (до будущей VIII группы) происходит падение атомного объема, а во второй — его возрастание. Но для ряда Ag — I, куда Менделеев первоначально включил уран, как раз в случае урана наблюдалось резкое выпадение из последовательного ряда закономерно возрастающих значений атомного объема:

Ag	Cd	U	Sn	Sb	Te	I
10,2	13,0	6,5	16,4	18,1	20,7	25,6

В результате этого Менделеев еще летом 1869 года снял уран с места между кадмием и оловом. Возникло сразу два

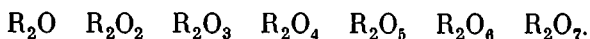
вопроса: первый — куда в системе элементов поставить уран и какой ему приписать атомный вес; второй — какой элемент поставить на освободившееся место между кадмием и оловом.

Всю зиму 1869—1870 года Менделеев в своей университетской лаборатории пытался определить теплоемкость металлического урана (полагая, что его атомный вес должен оказаться равным 240). Но уран он смог получить лишь в виде порошка, а сплавить этот порошок ему так и не удалось из-за плохой технической оснащённости лаборатории. Однако так или иначе, но в табличке элементов под названием «Группы по величине атома», датированной июнем 1869 года, место между кадмием и оловом помечено как пустующее.

В августе 1869 года Менделеев сообщил полученные им новые результаты на Втором съезде русских естествоиспытателей и врачей в Москве. Вкратце резюмируя сообщение, он писал, что сличение удельных весов и удельных объемов элементов, принадлежащих разным рядам, показывает до некоторой степени естественность системы и в этом отношении.

Вслед за тем Менделеев обратился к выявлению химической функции атомных весов элементов. В начале октября 1869 года на заседании Русского химического общества он сделал сообщение «О количестве кислорода в соляных окислах и об атомности элементов». Здесь он показал, что количество кислорода, которое может заключаться в соляных окислах, определяется порядком элементов, расположенных по величине их атомного веса.

Отметив, что при этом имеются в виду лишь те окислы, которые могут давать соли, Менделеев говорил: «Между этими окислами достаточно указать обобщение для высших степеней окисления, потому что низшие окислы будут представлять неопредельные соединения, соответствующие высшим степеням, составляющим предел для соляных окислов... Итак, мы имеем в виду только 7 предельных форм соляных окислов. Эти формы для параллелизма сравнения могут быть выражены так:



Этому ряду окислов как раз соответствуют те 7 рядов простых тел, в которые естественнее всего распределяется большинство элементов, группируемых по сходству

свойств и по определенной периодичности в величине их атомного веса» [1, стр. 51, 52].

Приведенный ряд окислов с последовательным возрастанием количества атомов кислорода каждый раз на единицу (от 1 до 7) представляет собой характеристику (и даже нумерацию) групп в короткой таблице элементов от I до VII. Позднее, в 1870 году, Менделеев обратил внимание на то, что в семействе палладия и платины существуют члены (осмий и рутений), дающие окислы состава R_2O_8 или RO_4 . Это послужило основой для выделения VIII группы элементов.

Так Менделеев развил прежнее свое понятие предела («третью сторону дела»), применив его к окислам и солям всех элементов. Благодаря этому выяснилось, что ртуть, дающая HgO в качестве высшего солеобразующего окисла, должна быть отнесена к аналогам цинка и кадмия; таллий, дающий Tl_2O_3 , — в группу бора и алюминия; свинец, дающий $PbCl_4$, — в группу кремния и олова. Постепенно все элементы становились на свои естественные места.

Осенью 1870 г. Менделеев предпринял определение теплостойкости индия и церия для проверки их атомных весов. При этом он исходил из предположения, что формула их окислов (RO) установлена неправильно и в действительности они имеют состав R_2O_3 . Такой же состав должен быть и у аналогов церия, а также иттрия. Если так, то получалось, что атомные веса всех названных элементов нужно увеличить в полтора раза по сравнению с принятыми до тех пор. Например, атомный вес индия должен быть не 75,6, как считалось прежде, исходя из состава окисла InO , а 113, что будет соответствовать окислу In_2O_3 . В таком случае индий займет то место, которое ранее отводилось урану, т. е. место между $Cd = 112$ и $Sn = 118$. Кстати, высчитанный для $In = 113,4$ атомный объем (15,5) также оказывается соответствующим данному месту периодической системы, будучи промежуточным между атомными объемами кадмия (13,0) и олова (16,4).

Экспериментальное определение теплостойкости металлического индия, произведенное Менделеевым и независимо от него Бунзеном, подтвердило, что атомный вес индия был изменен правильно. Такая же проверка показала, что атомный вес церия ($Ce = 92$) также должен быть увеличен в полтора раза. Атомные же веса урана и тория потребовалось увеличить в два раза в соответствии с тем, что уран дает окись UO_2 , а торий — ThO_2 .

В ноябре 1870 года Менделеев разработал ставшую затем классической короткую таблицу элементов с подразделением всех элементов на 8 групп. Теперь все свое внимание он сосредоточил на описании свойств еще не открытых элементов. С особой подробностью он предсказал свойства трех неизвестных тогда еще металлов, которые назвал экабором, экаалюминием и экасилицием.

Когда в 1875—1886 годах все три предсказанных элемента были открыты (скандий, галлий и германий), то оказалось, что значения их свойств почти в точности совпадают с теми, какие были предсказаны Менделеевым.

Предсказания свойств неизвестных еще элементов содержатся в статье Менделеева «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», датированной 29 ноября 1870 года (по старому стилю); сообщение об этой работе, которое Менделеев сделал на заседании Русского химического общества в начале декабря 1870 г.

Предсказания новых элементов и их свойств Менделеев считал логическим завершением сделанного открытия, ибо они позволяли на практике проверить, верен ли сам закон, на основании которого сделаны соответствующие логические выводы. «Решаюсь это сделать ради того, чтобы хотя современем, когда будет открыто одно из этих предсказываемых мною тел, иметь возможность окончательно увериться самому и уверить других химиков в справедливости тех предположений, которые лежат в основании предлагаемой мною системы. Лично для меня эти предположения окончательно подкрепились с тех пор, как для индия оправдались те предположения, которые основаны были на периодической законности, лежащей в основании всего этого исследования» [1 стр. 89, 90].

Позднее в «Основах химии» он пояснял: «Законы природы исключений не терпят и этим явно отличаются от правил и правильностей, подобных, например, грамматическим... Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Поэтому-то, увидев периодический закон, я со своей стороны (1869—1871) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать, верен он или нет. К числу их относится предсказание свойств неоткрытых элементов и исправление атомных весов многих ма-

ло в то время обследованных элементов» [1, стр 323].

Не ожидая, когда другие химики займутся проверкой на практике сделанных им предсказаний, Менделеев берет сам проверить в своей университетской лаборатории хотя бы одно из своих предсказаний. С этой целью он останавливается на экасилиции и в течение 1871 года проводит химический анализ многих минералов, в которых, по его предположению, мог бы встретиться ожидаемый неизвестный еще металл.

Однако поиски экасилиция среди этих минералов не увенчались успехом. Как оказалось впоследствии, он был найден не среди металлов IV группы, а в редкой серебряной руде (аргиродите), имеющей состав $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$.

В начале 1871 года было закончено издание «Основ химии», а летом того же года Менделеев подвел итог работы над своим открытием в статье «Периодическая законность химических элементов», которую написал специально для немецкого журнала «Либиховские анналы». В этой статье подробно излагается существо периодического закона и особенно освещаются вопросы об исправлении атомных весов некоторых мало исследованных элементов и о предсказании свойств еще не открытых элементов.

После того как Менделеев довел свое открытие до его логического завершения, он в самом конце 1871 года перешел к другим исследованиям, в частности к изучению разреженных газов, среди которых он думал отыскать так называемый мировой, или световой эфир. Таким образом, почти три года, непосредственно следовавшие за открытием, сделанным 1 марта (17 февраля) 1869 года, представляют собой цепь новых открытий, которые совершал Менделеев в процессе углубления найденного им периодического закона. Все последующие открытия представляли собой ряд ступеней реализации третьей фазы главного открытия, которая началась на другой же день после того, как Менделеев послал в типографию свой «Опыт системы элементов», составленный в итоге проведенного им «химического пасьянса».

Но и позднее, после 1871 года, занимаясь в основном другими научными и практическими вопросами, Менделеев постоянно возвращался к своему открытию; это он делал в связи с повторными изданиями «Основ химии», откликаясь на поступавшие сообщения об открытии новых

элементов, которые были им предсказаны ранее. Кроме того, он написал много отдельных работ, посвященных своему открытию, каждая из которых была также определенной ступенью в истории дальнейшей его разработки.

8.

В заключение остановимся очень коротко на том, как в развитии всей науки о веществе — химии и физике — выступала третья фаза процесса открытия, совершенного Менделеевым. Сначала, в конце XIX века, были сделаны открытия, особенно новых элементов, которые подтвердили истинность периодического закона и укрепили его в науке. Это была важная ступень внутри третьей фазы его развития, причем сама она состояла из целого ряда более мелких ступенек, или вех, таких, например, как открытие каждого отдельного элемента из числа предсказанных Менделеевым — галлия (экаалюминия) в 1875 году во Франции, скандия (экабора) в 1879 году в Швеции, германия (экасилиция) в 1886 году в Германии.

Следующая ступень была достигнута тогда, когда в самом конце XIX века были открыты первые инертные газы — аргон и гелий. Казалось бы, для периодической системы элементов, где для них не было предусмотрено свободного места, создалась угроза лишения ее всеобщего характера. Здесь тоже были свои ступеньки, или вехи, следуя которым, мысль химиков пришла к тому, что не только включила оба инертных газа в периодическую систему, но и смогла предсказать по образцу Менделеева три новых, еще неизвестных газа, аналогов гелия и аргона. Такое предсказание сделал Рамзай, и он же подтвердил его справедливость, открыв предвиденные им элементы: неон, криптон и ксенон.

Новым испытанием для периодического закона и вместе с тем новым его триумфом явилось открытие радиоактивности и радиоактивных элементов. Они заполнили пустующие места в конце системы. Но вместе с тем открытие радиоактивности, а также лучей Рентгена и электрона, с чего и началась новейшая революция в естествознании (по выражению В. И. Ленина), в корне разрушало старое представление о неделимом атоме и непревращаемом химическом элементе. Менделеев встретил эти открытия крайне настороженно; ему казалось, что они подрывают самый фундамент открытого им закона.

Всего спустя шесть лет после смерти Менделеева были сделаны новые великие открытия в физике, которые показали, что периодический закон не только не подрывается открытием радиоактивности, рентгеновских лучей и электронов, но наоборот, обогащается и развивается ими, превращаясь из сугубо химического закона, каким он был до тех пор, в физический закон. Вместе с тем и сами физические открытия конца XIX века и начала XX века — радиоактивность, лучи Рентгена, электрон — находят в периодическом законе свое объяснение и обобщение. Это мы наблюдаем в таких открытиях, сделанных почти одновременно в 1913 г., как закон сдвига, изотопия, порядковое число, связанных с именами Содди и Мозли (Англия), Фаянса (Польша) и др.

В том же 1913 году в порядке теоретического объяснения открытия Мозли выдвигается кардинальное понятие заряда ядра (Ван ден Брук в Голландии и Нильс Бор в Дании), после чего Нильс Бор, опираясь на открытия Резерфорда (Англия), создает свою модель атома, объединяющую предыдущие физические открытия с теорией квантов Планка (Германия). Третья фаза сделанного Менделеевым открытия переходит в результате всего этого от химической стадии, в рамках которой она разворачивается в течение 1869—1912 годов, к физической.

Таков процесс открытия периодического закона. Его рассмотрение в микроскопическом масштабе показывает, что это открытие нельзя сводить только к одному дню, когда оно прошло свою решающую фазу, а тем более к отдельному моменту, когда у Менделеева родилась идея сопоставления несходных элементов по величине их атомного веса. Необходимо при анализе истории научного открытия, особенно такого огромного, каким явилось открытие периодического закона Д. И. Менделеевым, рассматривать его не как одноактное событие, а именно как процесс, совершающийся во времени и проходящий множество больших и малых ступеней, из которых оно и складывается в целом [8—11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Периодический закон. Серия «Классики науки». М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Менделеев Д. И. Периодический закон. Серия «Классики науки». Дополнительные материалы. М., Изд-во АН СССР, 1960.

3. Менделеев Д. И. Научный архив. Т. 1. Периодический закон. М., Изд-во АН СССР, 1953.
4. Менделеев Д. И. Новые материалы по истории открытия периодического закона. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950.
5. Кедров Б. М. День одного великого открытия. М., Соцэкгиз, 1958.
6. Кедров Б. М. Микроанатомия великого открытия. М., «Наука», 1970.
7. Кедров Б. М. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе (1869—1871). М., Изд-во АН СССР, 1959.
8. Кедров Б. М. Развитие понятия элемента от Менделеева до наших дней. М.—Л., Гостехтеориздат, 1948.
9. Кедров Б. М. Эволюция понятия элемента в химии. М., Изд-во АПН РСФСР, 1956.
10. Кедров Б. М. Три аспекта атомистики. Кн. III. Закон Менделеева. Логико-исторический аспект. М., «Наука», 1969.
11. Периодический закон Д. И. Менделеева и его философское значение. Сб. статей. М., Госполитиздат, 1947.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА, СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ АТОМА.

(К истории физической интерпретации
периодической системы элементов *)

М. А. Ельяшевич

Введение

Среди великих научных открытий имеются такие, все значение которых раскрывается лишь значительно позже, в ходе дальнейшего развития науки. К числу подобных открытий относится периодический закон химических элементов Д. И. Менделеева.

При жизни Д. И. Менделеева причины периодичности еще не могли быть раскрыты.

Физическое обоснование периодического закона оказалось возможным лишь в результате развития физики в конце XIX века и начале XX века — в результате открытий электрона, рентгеновских лучей, радиоактивности, квантовых свойств света. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что одной из основ, на которой развивалась атомная физика, явился сам периодический закон. Он служил, по выражению Нильса Бора, «путеводной нитью» при исследованиях [1, стр. 325]. В частности, огромный материал спектральных исследований, сыгравших важнейшую роль в выяснении строения атома, был систематизирован с помощью периодического закона.

Менделеев о спектральных методах исследования и об объяснении причин периодичности

Придавая большое значение изучению физических свойств элементов и их соединений, Менделеев особое внимание уделял спектральным методам исследования. Уже в 1-м издании «Основ химии» в 1871 году он подробно описывает (в главе, посвященной калию и другим щелочным металлам) спектральные приборы, приводит данные для главных фраунгоферовых линий и таблицу

* Настоящая статья написана на основе анализа оригинальных работ, что позволило устранить ряд неточностей, встречающихся в литературе при изложении вопросов строения атомов и физической интерпретации периодической системы.

наиболее интенсивных спектральных линий водорода и ряда металлов (ссылаясь на работу Ангстрема 1869 года по исследованию солнечного спектра), рассматривает спектры поглощения и их связь со спектрами испускания, обсуждает результаты спектральных исследований (солнца, метеоритов, пламени, электрических разрядов) и делает вывод: «Спектральные исследования внесли в науку не только представления о составе удаленных от нас небесных тел, но еще дали новую методику для изучения имеющих в нашем распоряжении тел земной поверхности» [2, стр. 88].

Далее Менделеев приводит примеры открытий новых элементов спектральным методом (в частности, рубидия, цезия). Менделеев правильно предсказал, что еще неизвестный в то время элемент галлий (экаалюминий) будет открыт спектральным методом. В его статье «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», написанной в конце 1870 года, содержится следующее предсказание: «Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия и очень вероятно, что этот металл будет обладать большею летучестью, чем алюминий, а потому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий, хотя он и будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних» [3, стр. 92].

В конце раздела о спектральных исследованиях в 1-м издании «Основ химии» Д. И. Менделеев писал: «Обстоятельства, принимающие участие в спектральных явлениях, до сих пор еще изучены недостаточно полно, но уже и тот запас данных, какой существует ныне, указывает на важное значение этого рода исследований. Они приобретают тем большее значение, что при них вещество действует своими малейшими частицами, и притом не изменяясь химически. Если природа материи будет более постигнута, чем ныне, то это непременно совершится при изучении не только таких явлений, каковы химические, где она меняется, но также, и вероятно преимущественно, при помощи явлений, подобных спектральным, где существо материи не изменяется, а между тем частицы и атомы вещества оказывают разнообразные отношения»

[2, стр. 89]. В 4-м издании «Основ химии» последняя фраза была дополнена: «... разнообразные отношения, находящиеся в связи с основными качествами материи» [4, стр. 609]; этим Менделеев еще ярче подчеркнул принципиальное значение спектральных исследований, которое полностью раскрылось при создании несколькими десятилетиями позже, в 1913 году, Бором квантовой теории атома, связавшей спектры и строение атома.

Менделеев обращал особое внимание на характеристичность спектров: «Ни одна черта спектров хорошо исследованных простых тел не совпадает с чертами других простых тел» — писал он после общей оценки значения изучения спектральных явлений [2, стр. 89] (чертами спектров в то время часто называли спектральные линии) и далее указывал пути дальнейших исследований: «Самым интересным вопросом в отношении спектральных исследований должно считать, по моему мнению, открытие законной зависимости между атомным составом и весом светящегося вещества и длиной волн лучей, ему свойственных». После этого Менделеев ссылается на работы Мичерлиха (1864 года) и Лекок де Буабодрана (1869 года), «заметивших известное соотношение между изменением состава и спектральных линий», и делает заключение: «Впрочем, эти, как и многие другие стороны спектральных исследований, требуют еще многочисленных и точных наблюдений для того, чтобы привести к ясным выводам».

Менделеев внимательно следил за литературой по спектральным исследованиям и в последующих изданиях «Основ химии» систематически дополнял и изменял раздел, посвященный этим исследованиям. В 3-м издании он значительно расширил таблицу наиболее интенсивных спектральных линий [5, стр. 756] и подробно рассмотрел, основываясь на работах Лекок де Буабодрана, за два года перед тем открывшего спектральным методом галлий, экспериментальные методы спектральных исследований (он ссылается на книгу Лекок де Буабодрана, вышедшую в 1874 году).

Менделеев подчеркивает, что важность применения спектров «для открытия элементов в веществах природы» основывается, во-первых, на отличии спектров элементов и, во-вторых, на чувствительности спектрального метода [5, стр. 761].

Подводя итоги рассмотрения вопроса о спектрах соединений, Менделеев подчеркивает, что «... каждому фи-

зическому соединению свойствен свой спектр», и делает вывод: «спектральные явления определяются частицами, а не атомами, то есть частицы металла натрия, а не атомы натрия производят тот род колебаний, который выражается в спектре натрия. Где нет свободного металла натрия, нет и его спектра» [5, стр. 763]* Этот вывод Менделеев повторяет и во всех последующих изданиях «Основ химии». В данном издании (а также в 4-м издании) он еще пишет: «Вопрос о связи между спектрами сложных тел и их составом принадлежит к числу тех, над разработкой которых ныне многие трудятся и разрешение которого может иметь большое влияние на многие отрасли физики и химии». И это предсказание Менделеева, как известно, оправдалось. Далее, ссылаясь на работы Джозефа Локьера, Менделеев указывает, что спектры поглощения паров металлов при низких температурах состоят из широких нерезких полос и приписываются соединениям, а при высоких — состоят из резко очерченных линий, и пишет: «По мере диссоциации, происходящей от возвышения температуры, спектры соединений убавляются в яркости, а резкие, из линий состоящие спектры элементов или их атомов, а не сложных частиц, начинают брать верх». Таким образом, Менделеев отчетливо представлял разницу между спектрами атомов и спектрами молекул. Здесь идет речь о свободных атомах.

Значительные дополнения и некоторые изменения в раздел о спектральных исследованиях внес Менделеев в 5-е издание «Основ химии» [6, стр. 406, 407]: он еще расширил таблицу наиболее интенсивных спектральных линий и добавил к ней комментарии, привел несколько рисунков спектров поглощения и испускания, часть материала (как и во всей книге) была перенесена в примечания и при этом дополнена, в частности, рассмотрением вопросов смещения спектральных линий, обусловленного эффектом Допплера. Впервые упоминается о линии гелия и говорится о возможности открытия «простого тела, которому свойствен спектр гелия» [6, стр. 414]. Менделеев подчеркивает, что «Замечательные успехи всех спектральных исследований ведут начало от исследований

* Здесь идет речь о связанных атомах натрия, входящих в состав молекул (последние Менделеев называл, как известно, частицами). В последующих изданиях Менделеев уточняет первую фразу: «...каждому сложному телу, не разложившемуся в жару, свойствен свой спектр» (см., например, [4, стр. 608]).

Кирхгофа (1859) над отношением между спектрами поглощения и спектрами светящихся, накаливаемых газов» [6, стр. 411].

В 6-м издании впервые говорится о формуле Бальмера для спектра водорода [7, стр. 398], а в 7-м издании упоминается также о работах Ридберга, Кайзера и Рунге и о других закономерностях в спектрах схожих элементов [8, стр. 413]. В этом и в последнем прижизненном, 8-м, изданиях «Основ химии» (1906 год) Менделеев повторяет мысль о значении спектральных исследований: «... спектры делают видимыми многое не только на отдельных громадных мирах, таких, как звезды, но и в безгранично мелких мирах, таких, как частицы, и разработка в этой области обещает многое выяснить в области атомов и частиц» [9, стр. 350]. Правда, его высказывания становятся более осторожными, что вообще характерно для последнего периода его жизни. В последних изданиях «Основ химии» (начиная с 5-го) уже отсутствуют предположения о том, как именно будет постигнута природа материи, а говорится осторожнее: «Можно надеяться, что с течением времени спектроскопические исследования уяснят некоторые стороны теоретических (философских) требований химии, но до сих пор все, что сделано в этом отношении, можно считать лишь попытками, еще не приведшими к каким-либо твердым выводам» [6, стр. 416]*.

Очень интересны высказывания Менделеева о связи спектроскопии с периодическим законом. Говоря о поисках закономерностей в спектрах, в 7-м и в 8-м изданиях Менделеев делает вывод: «Во всех подобных сопоставлениях виден зачаток понимания связи между атомными весами, химическими аналогиями и положением спектральных линий простых тел, но, по моему мнению, еще не видно точных закономерностей, которые управляют зависимостью указанных предметов, а видно только отражение периодического закона» [9, стр. 351]. А еще до этого Менделеев писал: «... считаю полезным обратить внимание на то, 1) что понятие о простых телах и элементах во всех отношениях стоит тверже, чем какие бы то ни было выводы, спектроскопами получаемые; 2) это сравнительно молодое учение о спектрах простых тел есть ничто иное, как плод химического учения о простых телах, и 3) что

* В следующих изданиях в конце фразы сказано: «... еще не давшими вполне твердых выводов» [9, стр. 351].

для спектральных явлений, кроме закона Кирхгофа, еще не явилось никаких обобщений, могущих позволить предсказания, тогда как понятие о простых телах уже доросло до этого состояния. Когда же, развиваясь, спектральное учение достигнет до полноты химических учений, тогда, быть может, современные понятия должны будут претерпеть глубокие изменения и усовершенствования. Ныне спектрометрия еще в эпохе накопления фактов, а не обладания ими — за отсутствием законов» [6, стр. 414]. Сбылось и это предсказание Менделеева. Сейчас спектроскопия превратилась в науку со своими твердо установленными закономерностями, основанными на квантовой теории, позволяет глубоко понять и предсказывать особенности строения атомов и молекул, периодичность их свойств и способствует развитию химической науки.

Менделеев всегда надеялся на открытие причин периодичности в будущем. Наряду с его высказываниями по этому вопросу в связи со спектроскопическими исследованиями следует привести его слова из 1-го издания «Основ химии»: «... рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от веса, почему малое изменение в весе атомов производит известное периодическое изменение в свойствах, и целый ряд других вопросов, которых решение даже гипотетическое, по нашему мнению, не под силу еще современной науке. В будущем, когда настанет черед решения и этих вопросов, можно ожидать и теоретического определения самих простых тел, подобно тому, как мы теоретически определяем уже сложные тела...» [2, стр. 907]. Значительно позже, в статье 1898 года для энциклопедического словаря «Периодическая законность химических элементов», Менделеев выражал надежду, что периодическая законность «может послужить к объяснению природы химических элементов», и далее, в примечании к этой фразе, писал: «... периодической законностью можно и должно пользоваться, хотя причина и не ясна. Можно надеяться, что со временем она найдется, а пока лучше прилагать усилия к разработке предмета, так как от этого косвенно возрастает вся совокупность познания об элементах, для чего периодическая законность уже и донныне сделала немало ...» [3, стр. 259].

Причины периодичности были раскрыты быстрее, чем предполагал Менделеев, — во втором десятилетии XX ве-

ка, а само объяснение получило иное толкование, чем то, которое намечал Менделеев в одной из последних своих работ, написанной в 1902 году — «Попытка химического понимания мирового эфира» [3, стр. 470—517]. Однако общие предвидения великого ученого, впервые высказанные им еще сто лет тому назад, сразу после открытия периодического закона, и основанные на глубоком понимании свойств вещества и на правильной оценке значения сделанного им открытия периодичности этих свойств, оправдались полностью. Нашли свое подтверждение и предсказания, связанные с перспективами спектральных исследований. Весьма существенно, что Менделеев исходил из динамических представлений о строении вещества и о ходе химических процессов. Это положение было им особенно четко сформулировано в Лондонском чтении 1889 года «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона». Подчеркивая сходство атомов как «индивидуумов невидимого мира» с планетами, их спутниками и кометами и частиц (т. е. молекул) с такими системами, как солнечная или как системы двойных звезд, Менделеев писал: «... с тех пор, как узнали неразрушаемость простых тел, химические превращения нельзя иначе понимать, как в виде перемещений и движений, а произведение при помощи их гальванического тока, света, тепла, давления или паровой силы наглядно убеждает в том, что акт химического воздействия неизбежно сопряжен с громадным невидимым перемещением, ведущим свое начало от движения атомов в частицах» [3, стр. 530]. И хотя современные представления о движениях в микромире, подчиняющихся законам квантовой механики, отличаются от представлений классической ньютоновской механики, на которые опирался Менделеев, сама идея о том, что атомы и молекулы являются динамическими системами, была несомненно правильной и прогрессивной.

Модель атома Резерфорда и квантовая теория атома Бора

Рассмотрим теперь основные физические идеи, которые позволили объяснить периодический закон и развитие которых связано, в первую очередь, с именами Эрнеста Резерфорда и Нильса Бора. Этих выдающихся ученых наряду с Альбертом Эйнштейном можно с полным

правом назвать великими физиками XX века. Хотя ряд других выдающихся физиков и химиков: Мозли, Хевеши, Содди, Фаянс, Рассел, Астон, Коссель, Льюис, Ленгмюр, Зоммерфельд, Рождественский, Паули и другие — внесли крупный вклад в истолкование периодического закона, именно Резерфорду и особенно Бору несомненно принадлежит решающая роль в раскрытии причин периодичности*.

В 1911 году, т. е. через 4 года после смерти Менделеева, Резерфорд опубликовал свою знаменитую работу [13], в которой пришел на основе опытов по рассеянию альфа-частиц и анализа их результатов к модели строения атома, получившей его имя и подтвержденной всем последующим развитием физики микроскопических явлений. Согласно этой модели, атом состоит из центрального положительно заряженного атомного ядра малых размеров, в котором сосредоточена основная масса атома, и движущихся вокруг него отрицательно заряженных электронов, масса которых мала по сравнению с массой ядра. Заряд ядра равен $+Ne$, и оно удерживает N электронов с общим зарядом $-Ne$ (e — абсолютная величина заряда электрона). Целое число N (которое сейчас принято обозначать через Z , в отличие от первоначального обозначения Резерфорда и Бора буквой N) для атома водорода равно, по Резерфорду, единице, для атома гелия — двум, а для тяжелых атомов — примерно половине атомного веса A .

Модель атома Резерфорда уже содержала в себе подход к объяснению периодического закона. Целое число Z , дающее величину заряда ядра в единицах e , оказалось тем числом, которое определяет место элемента в периодической системе; оно вскоре получило название атомного или порядкового номера (сейчас физики его обычно называют

* К сожалению, история истолкования периодического закона не изучена с той полнотой, с которой в настоящее время известна история самого открытия периодического закона Менделеевым [9—11], и вряд ли это осуществимо. Имеющиеся опубликованные материалы (например, воспоминания об ученых, участвовавших в истолковании периодического закона, и высказывания самих участников) недостаточно полны и часто противоречивы. При изложении этих вопросов следует отдать предпочтение высказываниям, прежде всего, Резерфорда и Бора, которые, подобно Менделееву, всегда отмечали заслуги других ученых (некоторые из которых, в частности Содди, не всегда были объективны в своих воспоминаниях).

атомным, а химики — порядковым номером). А периодичность элементов оказалась обусловленной свойствами электронной системы, окружающей ядро.

Следствия из модели атома Резерфорда были наиболее отчетливо и раньше всего осознаны уже в 1912 году в Манчестерской лаборатории Резерфорда, и особую роль в этом сыграл Бор, который приехал в Манчестер весной 1912 года для работы в этой лаборатории под руководством Резерфорда. В своих воспоминаниях о Резерфорде [14] Бор пишет об этом периоде: «... довольно быстро я оказался полностью захваченным общими теоретическими соображениями, которые следовали из новой модели атома, в особенности теми возможностями, которые открывались этой моделью для отчетливого разделения физических и химических свойств материи на те, которые непосредственно определялись самим атомным ядром, и те, которые существенно зависели от распределения электронов, связанных с ядром, но находящихся на расстояниях, весьма больших по сравнению с ядерными размерами. Если объяснение радиоактивного распада следовало искать в особенностях строения ядра, то было очевидным также, что обычные физические и химические характеристики элементов отражают свойства окружающих ядро электронных систем. С самого начала было ясно, что благодаря большой массе ядра и его малой протяженности в пространстве сравнительно с размерами всего атома строение электронной системы должно зависеть почти исключительно от полного электрического заряда ядра. Такие рассуждения сразу наводили на мысль о том, что вся совокупность физических и химических свойств каждого элемента может определяться одним целым числом; теперь всем известно, что это число является атомным номером, выражающим заряд ядра в виде целого кратного элементарного электрического заряда» [14, стр. 217]. Далее Бор подчеркивает, что при развитии этих взглядов он получил «значительную поддержку в беседах с Георгом Хевеши, который выделялся среди всей манчестерской группы своими необыкновенно широкими познаниями в химии»*, и пишет, что когда он узнал от Хевеши, «что общее число уже обнаруженных стабильных и неустой-

* Хевеши впоследствии работал в Копенгагене (в 1920—1926 и в 1934—1943 годах) в боровском Институте теоретической физики и открыл там в 1923 году совместно с Костром предсказанный Бором элемент с $Z = 72$, который был назван гафнием.

тивных элементов превышает число мест в знаменитой таблице Менделеева» (разрядка моя.— *М. Е.*), то ему «пришло в голову, что те неразличимые химические вещества, на существование которых недавно обратил внимание Содди и которые были позже названы им изотопами, обладают одним и тем же зарядом ядра, а отличаются лишь массой и особенностями строения ядра. Отсюда непосредственно вытекало, что при радиоактивном распаде элемента совершенно независимо от каких-либо изменений его атомного веса происходит его смещение в таблице Менделеева на два номера влево или на один номер вправо в соответствии с уменьшением или с увеличением заряда ядра, сопровождающимся испусканием α - или β -лучей». Таким образом, Бор уже отчетливо представлял, что атомный номер определяет место элемента в периодической системе, понимал, что такое изотопы, и знал, в чем сущность закона радиоактивного смещения.

Этот закон был затем сформулирован в конце 1912 года Расселом, работавшим в лаборатории Резерфорда, и независимо в «полностью завершенной форме» [14, стр. 218] в начале 1913 года Содди и Фаянсом.

Подготовленное всем развитием исследований по радиоактивности одновременное открытие закона несколькими учеными независимо было вполне естественным. Существенно, однако, что глубже всего связь этого закона с основными особенностями модели атома Резерфорда была понята Бором.

Таким же образом обстояло дело и с представлением о порядковом номере, которое было в 1913 году независимо введено Ван ден Бруком [15]. «Для тех, кто работал в то время в Манчестере,— пишет Дарвин [16, стр. 17] (речь идет о 1911—1912 годах),— работы по рассеянию на ядрах сделали идею об атомном номере вполне убедительной; она была полностью признана, хотя фактически принцип атомного номера был предложен в литературе несколько позже» (здесь Дарвин ссылается как раз на Ван дер Брука). А Резерфорд прямо пишет: «Мысль о том, что заряд ядра может быть порядковым числом или атомным номером, была впервые высказана и использована Бором в его теории спектров. По странной оплошности Бор сам приписал эту мысль Ван ден Бруку, который позднее развил ее, широко распространив на все элементы вообще» [17, стр. 844].

Однако если мысли о заряде ядра как порядковом номере, о том, что изотопы соответствуют одному и тому же порядковому номеру, о законе радиоактивного смещения были естественным и непосредственным следствием модели атома Резерфорда, так как по существу содержались в ней в скрытом виде, то гораздо труднее было объяснить свойства электронной системы и периодичность этих свойств в зависимости от числа электронов Z (однозначно определяемого зарядом ядра). При этом основная трудность заключалась в том, что модель атома Резерфорда противоречила всем представлениям классической физики, согласно которой эта модель должна была быть неустойчивой. «С самого начала было очевидно, — пишет Бор, — что если принять резерфордовскую модель атома, характерная устойчивость атомных систем никакими способами не может быть согласована с классическими принципами механики и электродинамики. Действительно, согласно механике Ньютона никакая статическая система точечных зарядов не может находиться в устойчивом равновесии, а любое движение электронов вокруг ядра, согласно электродинамике Максвелла, связано с диссипацией энергии через излучение; диссипация энергии, в свою очередь, ведет к постоянному уменьшению размеров системы; в конце концов это приводит к тесному сближению ядра и электронов внутри области, размеры которой значительно меньше, чем размеры атома» [14, стр. 218]. Следует подчеркнуть, что Резерфорд отчетливо понимал возникающие трудности, но, убедившись в обоснованности своей модели атома, не побоялся опубликовать свои результаты.

Выход из создавшегося положения был найден Бором [18]. Этот выход состоял в применении к а т о м о в ы м п р е д с т а в л е н и я м, впервые введенных Планком и развитых Эйнштейном, — в применении содержащихся в них идей дискретности энергии и дискретности процессов испускания и поглощения света. Бор пишет: «В самом начале моего пребывания в Манчестере весной 1912 года я пришел к убеждению, что электронное строение атома Резерфорда управляется с помощью кванта действия» [14, стр. 219]. В дальнейшем Бор, уехавший летом 1912 года в Копенгаген, продолжал «усилия выяснить роль кванта действия в электронном строении атома Резерфорда» [14, стр. 220] и регулярно переписывался с Резерфордом. «После многочисленных попыток исполь-

зовать квантовые идеи в более строгой форме,— пишет там же Бор,— ранней весной 1913 года мне пришло в голову, что ключом к решению проблемы атомной устойчивости, непосредственно приложимым к атому Резерфорда, являются изумительно простые законы, определяющие оптический спектр элементов». К этому времени закономерности, обнаруженные в атомных спектрах Бальмером, Ридбергом, Кайзером и Рунге и другими исследователями (те самые закономерности, о которых писал еще Менделеев в последних изданиях «Основ химии» и для которых не были известны лежащие в их основе «точные законности»), были обобщены Ритцем в «комбинационном принципе» [19]. Согласно этому принципу, волновые числа $\nu' = 1/\lambda$ (равные частотам света ν , деленным на скорость света c , $\nu' = \nu/c$, где λ — длины волн для различных спектральных линий данного элемента) могут быть с исключительной точностью представлены в виде разностей

$$\nu' = T_k - T_i, \quad (1)$$

где T_k и T_i — какие-то два члена из совокупности спектральных термов $T_1, T_2, T_3 \dots$, характерных для данного элемента и в простейших случаях являющихся функциями от целых чисел.

«Этот фундаментальный комбинационный закон,— подчеркивает Бор, — со всей очевидностью отрицал обычную механическую интерпретацию движения... Что касается атома Резерфорда, то для него мы не могли даже ожидать линейчатого спектра, поскольку, согласно классической электродинамике, частота излучения, возникающего при движении электрона, должна была бы по мере потери энергии непрерывно меняться. Поэтому было совершенно естественно попытаться в качестве основы для объяснения спектра взять непосредственно комбинационный закон» [14, стр. 220, 221].

В соответствии с идеей Эйнштейна о существовании световых квантов, или фотонов, с энергией $h\nu$, где h — постоянная Планка, Бор предположил, что испускание и поглощение света определенной частоты $\nu = c\nu'$ представляет индивидуальный процесс, при котором такой квант испускается или поглощается согласно соотношению

$$hc(T_k - T_i) = hc\nu' = h\nu. \quad (2)$$

Величины $—hcT_k$ и $—hcT_i$ Бор истолковал как энергии атома E_k и E_i в устойчивых состояниях и из д и с к р е т н о с т и частот ν заключил, что энергии этих состояний также дискретны. Таким образом, он пришел к своим знаменитым постулатам о существовании устойчивых состояний атома — с т а ц и о н а р н ы х с о с т о я н и й — с дискретными значениями энергии $E_1, E_2, E_3 \dots$ ($E_1 < E_2 < E_3 \dots$) и о к в а н т о в ы х п е р е х о д а х между ними, связанных с испусканием и поглощением световых квантов согласно соотношению (условию частот)

$$E_i - E_k = h\nu. \quad (3)$$

Постулаты Бора означали важнейший шаг в построении теории атомных систем на квантовой основе — в построении последовательной теории микроскопических явлений. Они были впоследствии всесторонне подтверждены огромным экспериментальным материалом атомной и ядерной физики и оказались применимыми не только для атомов, но и для образованных из них молекул, с одной стороны, и для атомных ядер, с другой стороны. Свое обоснование эти постулаты получили в квантовой механике и в квантовой электродинамике. Вместе с тем применение постулатов Бора к атому водорода и к более сложным атомам позволило, в сочетании с модельными представлениями, подойти к вопросу о р а с п р е д е л е н и и электронов в а т о м а х и на этой основе объяснить периодичность свойств элементов и, таким образом, дать физическое истолкование периодического закона.

Бор прежде всего рассмотрел атом водорода как простейшую систему, состоящую из ядра с зарядом $+e$ и одного электрона с зарядом $-e$, что обуславливает «исключительное положение водорода среди элементов» [1, стр. 158]. В этом случае значения термов с очень большой точностью даются формулой $T_n = R/n^2$, где n — целое число ($n=1, 2, 3, \dots$), а R — постоянная Ридберга, и получается, что энергии стационарных состояний равны:

$$E_n = -hcT_n = -hcR/n^2. \quad (4)$$

Получается, по современной терминологии, схема уровней энергии атома водорода (рис. 1). Величины hcR/n^2 дают энергии связи электрона в атоме. Как пишет Бор, «указанная интерпретация ведет к последовательности уменьшающихся значений энергии связи электрона в атоме

водорода, указывая на скачкообразный процесс, с помощью которого электрон, находящийся вначале на достаточном удалении от ядра, приходит путем ряда переходов, связанных с излучением, к стационарным состояниям со все возрастающей энергией связи, характеризуемой все меньшими и меньшими значениями n ; в конце концов он оказывается в основном состоянии, характеризуемом значением $n=1$ » [14, стр. 221].

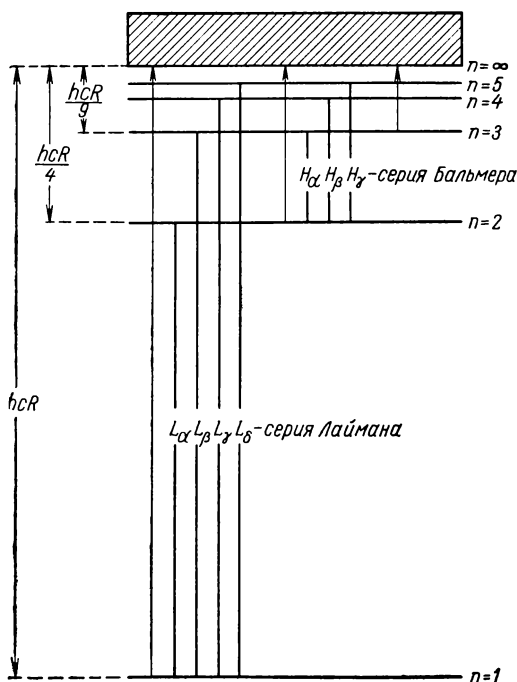


Рис. 1. Схема уровней энергии атома водорода.

Далее Бор, используя представления Резерфорда о модели атома водорода, рассмотрел движение электрона вокруг ядра по кеплеровским эллиптическим орбитам под действием кулоновской силы притяжения, т. е. рассмотрел это движение по законам классической (ньютоновской) механики.

Бор показал, что правильные значения энергий стационарных состояний могут быть получены, если предпо-

ложить, что в простейшем случае движения по круговым орбитам момент количества движения электрона вокруг ядра, $M = mva$ (где m — масса электрона, а v — его скорость на круговой орбите радиуса a), равен целому кратному величины $n/2\pi^*$:

$$M = nh/2\pi \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (5)$$

Это условие квантования приводит к формуле (4) для энергий стационарных состояний, причем постоянная Ридберга оказывается равной

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \text{ см}^{-1}. \quad (6)$$

Как показал тогда же Бор, условие (5) может быть получено из требования, чтобы в предельном случае больших значений квантового числа n частота переходов между соседними стационарными состояниями E_n и E_{n+1} , равная

$$\nu = c\nu' = cR \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right), \quad (7)$$

совпадала с частотой обращения электрона на n -й круговой орбите. Это требование представляло первоначальную форму принципа соответствия, согласно которому результаты квантовой теории должны в предельном случае переходить в результаты классической теории и который был развит Бором в последующих работах**.

Теоретически вычисленное Бором по формуле (6) значение постоянной Ридберга, исходя из известных значений постоянных m , e и h , оказалось совпадающим (в пределах точности определения этих постоянных) с опытным ее значением, полученным из спектральных данных. Это явилось крупнейшим успехом теории Бора, о котором Дарвин справедливо писал: «В науке мало таких случаев, чтобы создавалась теория, с помощью которой можно было получить определенное число — постоянную Ридберга в нашем случае, — только из известных величин, не привлекая на помощь никакой дополнительной постоянной» [16, стр. 17].

* До Бора квантование момента количества движения рассматривал Никольсон [20], который, однако, полагал, что частота испускаемого света равна частоте механического движения.

** См., например, [1, стр. 247—284] (статья 14, 1920 г.).

Весьма существенно, что Бору удалось объяснить не только спектр водорода, вся совокупность спектральных серий которого определяется формулой Бальмера

$$\nu' = R \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_l^2} \right), \quad (8)$$

где n_k и n_l — квантовые числа стационарных состояний, между которыми происходят переходы, но и появление спектральных серий с полужелыми квантовыми числами. Он убедительно показал, что эти серии принадлежат не атому водорода, как тогда считали, а ионизованному атому гелия, состоящему из ядра с зарядом $+2e$ (т. е. α -частицы) и одного электрона с зарядом $-e$, т. е. иону He^+ . В общем случае водородоподобного иона, состоящего из ядра с зарядом $+Ze$ и одного электрона с зарядом $-e$, формула (4) заменяется формулой

$$E_n = -hcRZ^2/n^2. \quad (9)$$

а формула (8) — формулой

$$\nu' = RZ^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_l^2} \right), \quad (10)$$

которую можно записать в виде*

$$\nu' = R \left(\frac{1}{(n_k/Z)^2} - \frac{1}{(n_l/Z)^2} \right) = R \left(\frac{1}{n_k^*{}^2} - \frac{1}{n_l^*{}^2} \right) \quad (11)$$

что и дает для иона $\text{He}^+(Z=2)$ спектральные серии с эффективными полужелыми квантовыми числами $n_k^* = n_k/2$ и $n_l^* = n_l/2$.

Следует специально подчеркнуть, что, применяя модельные представления о движении электрона в атоме по законам классической механики и накладывая на это движение дополнительные условия квантования вида (5), Бор отчетливо понимал ограниченность классических представлений и необходимость поисков новых, еще неизвестных принципов построения последовательной теории. «Если мы желаем вообще составить наглядное представле-

* При этом постоянная Ридберга в (11) оказывается, если учесть движение ядра, несколько отличной от постоянной Ридберга в (8), как и получается экспериментально, что явилось особенно эффективным и убедительным подтверждением правильности теории Бора.

ние о стационарных состояниях, — говорил он уже тогда, в 1913 году, — у нас нет других средств, по крайней мере сейчас (разрядка моя. — М. Е.), кроме обычной механики» [1, стр. 161]. А в конце того же доклада Бор сказал: «Прежде чем закончить, я хотел бы лишь выразить надежду, что выражался настолько ясно, что вы поняли, как резко противоречат изложенные соображения поразительно гармоничному кругу представлений, которые, по справедливости, называли классической электродинамикой. С другой стороны, я старался, чтобы у вас сложилось впечатление, что именно подчеркиванием указанного противоречия, быть может, удастся со временем внести некоторую связанность и в новые представления» [1, стр. 167].

Дальнейшее развитие представлений о строении атома

Успехи квантовой теории Бора в применении к атому водорода и иону гелия открыли путь для создания теории строения более сложных систем — атомов и ионов со многими электронами. Вместе с тем они оказали значительное влияние и на постановку важных экспериментальных исследований, среди которых особое место занимают знаменитые опыты сотрудника Резерфорда Генри Мозли по изучению рентгеновских спектров испускания элементов — так называемых характеристических лучей, выполненные им во второй половине 1913 года и в первой половине 1914 года. В конце 1914 года Мозли был мобилизован и в августе 1915 года был убит в возрасте 27 лет.

Резерфорд охарактеризовал следующим образом разработку проблемы о строении атома в его лаборатории в период 1912—1913 года перед началом этих опытов: «Существовала твердая уверенность в общей правильности ядерной теории атома и было общепризнано, что свойства атома определяются целым числом, которое представляет число единиц положительного заряда ядра. Казалось также вероятным, что заряд ядра может соответствовать порядковому числу элемента. Было замечено, что число и движение наружных электронов зависят от заряда ядра, и Бором была произведена первая попытка найти объяснение спектра более легких атомов на основании квантовой теории и, таким образом, пролить свет на распределение и движение наружных электронов. Бор указал также,

что должно быть резкое различие между свойствами, зависящими от ядра, и свойствами, связанными с наружно расположенными электронами. Так, например, стало совершенно ясным, что главные радиоактивные свойства должны быть приписаны самому ядру, а спектры обыкновенного света и рентгеновских лучей обусловлены возмущениями движения электрона» [17, стр. 844]. В июне 1913 года Бор посетил Манчестер, и он об этом вспоминает так: «... я обменивался мнениями с Дарвином и Мозли по вопросу о том, что правильное последовательное расположение элементов должно происходить согласно их атомному номеру, и впервые услышал тогда от Мозли, что он намерен выяснить этот вопрос систематическими измерениями высокочастотных спектров (т. е. рентгеновских спектров.— *М. Е.*) элементов методом Лауэ—Брэгга» [14, стр. 226]. Об этом же пишет Ив в биографии Резерфорда; Ив вспоминает, что Мозли рассказал ему о своем новом многообещающем эксперименте и на вопрос о предмете этого эксперимента ответил, что «он предполагает бомбардировать последовательные элементы в периодической системе катодными лучами так, чтобы возбудить их естественные рентгеновские лучи, которые затем будут отражаться от кристаллов с целью определения их частот» [21, стр. 234].

В результате своих опытов Мозли установил простой закон [22] (получивший его имя), согласно которому для последовательных элементов частоты ν аналогичных рентгеновских спектральных линий возрастают пропорционально $(Z-b)^2$, где Z — порядковый номер элемента, а b — постоянная для линий данного типа; иначе говоря, $\sqrt{\nu}$ пропорционален $Z-b$ и графически зависимости $\sqrt{\nu}$ от $Z-b$ выражаются прямыми (так называемые диаграммы Мозли). На основании закона Мозли можно было однозначно приписать порядковый номер любому элементу. Как подчеркивает Бор, «этот закон сразу же дал не только убедительное доказательство в пользу атомной модели Резерфорда, но вместе с тем обнаружил потрясающую интуицию Менделеева, который в определенных местах своей таблицы отошел от правильной последовательности возрастания атомных весов» [14, стр. 226]. А Резерфорд оценивает закон Мозли следующим образом: «... для всех элементов было найдено крайне простое соотношение, согласно которому их свойства определяются целым чис-

лом, указывающим порядок элемента в периодической системе и в то же время число единиц положительного заряда ядра. Это открытие Мозли составляет эпоху в истории наших знаний об элементах; оно раз и навсегда закрепляет правильный порядок элементов (в точности тот, который был установлен Менделеевым! — *М. Е.*) и показывает, что только существование 92 элементов и возможно, начиная от водорода (1) и до самого тяжелого элемента — урана (92)» [17, стр. 846].

Наряду с нахождением однозначной и притом монотонной связи между порядковым номером элемента и его рентгеновским спектром, исследования Мозли имели большое значение для изучения электронного строения атома. Бор пишет: «Что касается проблемы электронной конфигурации атома, то и для нее работа Мозли послужила началом существенного процесса. Конечно, преобладание во внутренних частях атома притяжения, обусловленного ядром и действующего на отдельные электроны, над их взаимным отталкиванием дает основу для понимания бросающегося в глаза сходства между спектром Мозли и ожидаемым спектром системы, состоящей из отдельного электрона, связанного с «голым» ядром. Более подробное сравнение дает новую информацию, касающуюся оболочечной структуры электронного строения атомов» [14, стр. 227]. Уже Мозли представил частоты рентгеновских спектральных линий в следующем виде:

для линии K_α (наиболее интенсивная линия самой высокочастотной K -группы линий рентгеновского спектра, соответствующей наиболее проникающему рентгеновскому излучению),

$$\nu = \nu_0 (Z - b)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \text{ где } b = 1; \quad (12)$$

для линии L_α (наиболее интенсивная линия L -группы линий рентгеновского спектра, обладающих меньшими частотами и соответствующих менее проникающему рентгеновскому излучению)

$$\nu = \nu_0 (Z - b)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \text{ где } b = 7,4. \quad (13)$$

Здесь $\nu_0 = cR$ и, таким образом, формулы (12) и (13) отличаются от общей формулы (10) только заменой Z через $Z - b$ [помимо множителя c , который связан с тем, что (10) дает волновые числа, а (12) и (13) — частоты $\nu = c\nu'$,

как это принято для рентгеновских спектров]. Подобный вид формул (12) и (13) соответствует предположению о том, что линия K_α получается при переходе электрона из стационарного состояния $n_i=2$ в стационарное состояние $n_k=1$, а линия L_α — из стационарного состояния $n_i=3$ в стационарное состояние $n_k=2$. Мозли, таким образом, исходил из теории Бора, горячим сторонником которой он являлся. В то время большинство ученых еще не верили в ее правильность, и Мозли в самом начале 1914 года писал Резерфорду в Манчестер из Оксфорда (куда он перед тем приехал и где продолжал свои исследования): «Здесь никто не интересуется строением атома. Я был бы рад сделать что-нибудь, чтобы ударить по головам тех, кто выступает за очень распространенное мнение, будто работа Бора представляет лишь жонглирование числами до тех пор, пока не получится согласия. Сам я убежден, что то, что названо мною « h »-гипотезой, правильно, т. е. можно построить атомы с помощью e , m и h без чего-либо другого» [21, стр. 236] (« h »-гипотезой Мозли назвал квантовую теорию).

Объяснение возникновения рентгеновских спектров испускания (а также рентгеновских спектров поглощения, являющихся непрерывными и имеющими резкую длинноволновую границу — край поглощения) было дано в 1914 году Вальтером Косселем [23] исходя из представления об электронных оболочках атома, образующих последовательные слои вокруг ядра, начиная с самого внутреннего.

Само представление о том, что электроны в атоме разделяются на группы и что это обуславливает периодичность свойств элементов, было введено еще в 1904 году Джозефом Джоном Томсоном на основе его модели атома, состоящего из объемно распределенного сферического положительного электрического заряда, внутри которого расположены отрицательно заряженные электроны. Томсон рассмотрел [24] различные конфигурации электронов, состоящие из концентрических колец, на каждом из которых находится определенное число электронов, и показал, что имеются устойчивые конфигурации с возрастающим числом электронов на последовательных кольцах; это позволило ему объяснить ход положительной и отрицательной валентностей для последовательных элементов отдачей и присоединением соответствующего числа электронов внешнего кольца. Бор впоследствии писал (в 1922

году): «Со времени знаменитой попытки Дж. Дж. Томсона истолковать периодическую систему на основании исследования устойчивости различных мыслимых электронных конфигураций такая идея о разделении электронов в атоме на группы сделалась исходным пунктом и всех последующих более детальных представлений. Предположение Томсона о распределении положительного заряда в атоме оказалось несовместимым с опытными результатами, полученными потом путем изучения радиоактивных веществ. Тем не менее его работа оказала большое влияние благодаря многим содержащимся в ней мыслям, на дальнейшее развитие атомной теории» [1, стр. 86]. Уже в первых работах по квантовой теории атома Бор сделал определенные предположения о распределении электронов в атоме вокруг ядра (он рассматривал, так же как и Томсон, распределение электронов по кольцам, предполагая, что они образуют на круговых орбитах правильные плоские многоугольники), однако еще не было достаточно данных для детального объяснения периодических свойств элементов. Такие данные были получены на основе изучения и интерпретации спектров атомов, как рентгеновских так и (в особенности) оптических. Это позволило Бору в 1921—1922 годах дать физическое истолкование периодического закона на основе представления о последовательном связывании электронов ядром с образованием электронных оболочек, заполняемых определенными числами электронов [1, стр. 318—375].

Рассмотрим подробнее важнейшие результаты, касающиеся строения атома и его свойств, которые были получены в период с 1914 по 1921 год. Это был период весьма быстрого развития исследований строения атома на основе идей Резерфорда, Бора и Мозли. Прежде всего мы остановимся на уже упомянутых выше работах Косселя о рентгеновских спектрах и на его же работе по теории гетерополярной химической связи [25].

Согласно Косселю, для возникновения рентгеновских спектров испускания необходимо удаление электрона из одного из заполненных внутренних колец за пределы атома (или на его периферию на свободную орбиту); на освобождающееся место может перейти электрон с более внешнего кольца, что и приводит к испусканию кванта рентгеновского излучения. Удаление электрона за пределы атома (т. е. ионизация атома) возможно как путем электронного удара, так и благодаря поглощению кванта

рентгеновского излучения энергии $h\nu=W$ (где W — энергия ионизации атома), что объясняет наличие краев поглощения. Обозначая последовательные электронные кольца через $K, L, M, \dots$, мы получаем схему квантовых переходов, изображенную на рис. 2 [26, стр. 157]. Энергии

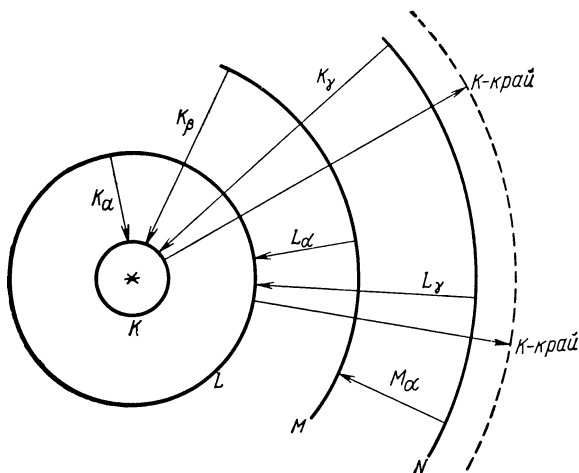


Рис. 2. Схема возникновения рентгеновских спектров.

ионизации для последовательных колец можно представить в виде

$$W_n = -E_n = -hcR(Z - b_n)^2/n^2, \quad (14)$$

где постоянная b_n характеризует для удаляемого электрона экранирование ядра другими электронами, возрастающее с увеличением квантового числа n . Частоты квантовых переходов определяются разностями энергий

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{W_{n_k} - W_{n_l}}{h} = \frac{E_{n_l} - E_{n_k}}{h} = \\ &= \frac{cR(Z - b_{n_k})^2}{n_k^2} - \frac{cR(Z - b_{n_l})^2}{n_l^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда для $n_k=1, n_l=2$ и $n_k=2, n_l=3$ получаются формулы (12) и (13), если заменить во вторых членах (малых по сравнению с первыми) b_2 через b_1 и b_3 через b_2 . Благодаря возрастанию b_n с увеличением n значения W_n при этом убывают быстрее, чем члены ряда $1, 1/4, 1/9, 1/16, \dots$

определяющего уменьшение прочности связи электрона в водородоподобном атоме. Важным следствием схемы уровней энергии рис. 2 являются комбинационные соотношения для рентгеновских линий:

$$\nu_{K\beta} - \nu_{K\alpha} = \nu_{L\alpha}; \quad \nu_{K\gamma} - \nu_{K\beta} = \nu_{L\gamma} - \nu_{L\alpha} = \nu_{M\alpha} \dots, \quad (16)$$

предсказанные Косселем и подтвержденные экспериментально (небольшие, но систематические отклонения, которые при этом обнаружались, были потом объяснены более тонкой структурой уровней энергии).

В статье 1916 года «Образование молекул и строение атома» Коссель исходил, с одной стороны, из общих представлений о разделении электронов в атоме на внутренние, более прочно связанные в заполненных оболочках и не участвующие в химических взаимодействиях, и внешние, связанные менее прочно и обуславливающие валентность и оптические спектры; с другой стороны, он исходил из периодического закона, причем основывался на характеристике места элемента в периодической системе при помощи порядкового номера, равного числу единиц положительного заряда ядра и полному числу электронов в атоме. В соответствии с ходом положительной и отрицательной максимальной валентности для последовательных элементов коротких периодов Коссель рассматривает заполнение внешней электронной оболочки 8 электронами, начиная с одного электрона у атомов щелочных металлов. Ограничиваясь неорганическими соединениями, он объясняет гетерополярные химические связи переходом электронов от электроположительных атомов к электроотрицательным с образованием особо устойчивых электронных конфигураций типа конфигураций атомов инертных газов. Следует отметить, что Коссель приводит периодическую систему (табл. 1) Менделеева в короткой форме с указанием форм соединений по отношению к кислороду и к водороду «для первой проверки этих предположений и сопоставления с экспериментальными результатами» [25, стр. 246] и что в этой таблице впервые правильно указаны порядковые номера всех известных тогда элементов от водорода до урана*, причем редким землям в ней отведена одна клетка III

* Ван ден Брук [15] предполагал, что $Z=A/2$, и правильно указал в приводимой им таблице значения Z только для первых 9 элементов.

Периодическая система элементов с указанием
порядковых номеров (Коссель, 1916)

Высшие окислы Соединения с водородом	0 — —	I R_2O (RH)	II RO (RH_2)	III R_2O_3 (RH_3)	IV RO_2 RH_4	V R_2O_5 RH_3	VI RO_3 RH_2	VII R_2O_7 RH	VIII RO_4
		H 1							
	He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	
	Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	
	Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26 Co 27 Ni 28
		Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	
	Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zn 40	Nb 41	Mo 42	— 43	Ru 44 Rh 45 Pd 46
		Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	
	Xe 54	Cs 55	Ba 56	Земли 57—71	— 72	Ta 73	W 74	— 75	Os 76 Ir 77 Pt 78
		Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	— 84	— 85	
	Эман 86	— 87	Ra 88	— 89	Th 90	— 91	U 92		

группы. В последнем разделе статьи Коссель приводит для первых 25 элементов схему заполнения колец (табл. 2), в которой в скобках даны числа электронов в последовательных кольцах, причем выделены числа электронов в самом внешнем кольце, дающие положительную валентность. Эта схема соответствует характеристике групп электронов при помощи о д н о г о квантового числа n , принимающего для рассматриваемых элементов значения 1, 2, 3, 4. В дальнейшем мы будем говорить о

Заполнение электронных слоев по Косселю

	H 1 (1)							
He 2 (2,0)	Li 3 (2,1)	Be 4 (2,2)	B 5 (2,3)	C 6 (2,4)	N 7 (2,5)	O 8 (2,6)	F 9 (2,7)	Ne 10 (2,8)
Ne 10 (2,8,0)	Na 11 (2,8,1)	Mg 12 (2,8,2)	Al 13 (2,8,3)	Si 14 (2,8,4)	P 15 (2,8,5)	S 16 (2,8,6)	Cl 17 (2,8,7)	Ar 18 (2,8,8)
Ar 18 (2,8,8,0)	K 19 (2,8,8,1)	Ca 20 (2,8,8,2)	Sc 21 (2,8,8,3)	Ti 22 (2,8,8,4)	V 23 (2,8,8,5)	Cr 24 (2,8,8,6)	Mn 25 (2,8,8,7)	

таких группах электронов как об «электронных слоях».

Вопросы химической связи на основе представлений о строении атома были независимо рассмотрены Джилбертом Льюисом [27]. Льюис, в отличие от Косселя, исходящего из модели атома Резерфорда и общих положений теории Бора, основывается на статической модели атома, состоящего из положительно заряженного остова (kernel) и внешней оболочки, содержащей от 1 до 8 электронов и обуславливающей химические свойства элемента. Для внешней оболочки он предполагает пространственное расположение электронов в вершинах куба и считает, что наибольшую устойчивость имеют заполненные оболочки, содержащие 8 электронов и соответствующие атомам инертных газов. Одновременно предполагается, что вообще атомы имеют тенденцию содержать четное число электронов во внешней оболочке. Это положение о большей устойчивости конфигураций с четным числом электронов Льюис применяет и к молекулам; он различает четные и нечетные атомы и молекулы и подчеркивает, что для подавляющего числа химических соединений имеется четное число электронов во внешних оболочках соединяющихся атомов, а немногочисленные соединения с нечетным числом электронов обладают высокой реакционной способностью и стремятся образовать соединения с четным числом электронов. Как известно, эти закономерности получили свое объяснение лишь впоследствии, на основе принципа Паули. Весьма важными явились и представления Льюиса о том, что гетерополярная и гомеополярная связи представляют предельные случаи, между которыми имеется непрерывный переход. Чисто гомеополярную связь Льюис рассматривал как образованную парами электронов, расположенными между соответствующими атомами — одной парой в случае простой, двумя парами в случае двойной и тремя парами в случае тройной связи; он ввел для этих случаев обозначения связей при помощи двух, четырех и шести точек (например, $\text{H} : \text{H}$ для молекулы водорода; $\text{:} \ddot{\text{O}} :: \ddot{\text{O}} :$ для молекулы кислорода и $\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$ для молекулы ацетилена); точки, расположенные не между символами атомов, указывают электроны, не участвующие в образовании связей. Следует отметить, что Льюис, хотя и писал о теории Бора как о «наиболее ин-

тересной и стимулирующей» из планетарных теорий строения атома, но не соглашался с представлением о стационарных состояниях и думал, что можно объяснить излучение атома водорода, предполагая, что электрон может находиться в атоме в различных равновесных положениях со своими частотами колебаний [27, стр. 773].

Представления Льюиса получили дальнейшее развитие в работе Ирвинга Ленгмюра 1919 года «Расположение электронов в атомах и молекулах» [28]. Ленгмюр также исходил из статической модели атома; он предположил, что электроны образуют концентрические сферические оболочки одинаковой толщины, состоящие из ячеек, каждая из которых заполняется двумя электронами (за исключением первой оболочки, состоящей всего из двух ячеек, заполняемых одним электроном каждая).

Следуя Ридбергу [29], Ленгмюр выбрал числа заполнения оболочек, определяемые рядом

$$Z = 2(1 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + 4^2 + \dots), \quad (17)$$

что дает 2, 8, 8, 18, 18, 32, ..., в согласии с числом элементов в периодах системы Менделеева (эти оболочки он обозначал как I, II a, II b, III a, III b, IV a, ..., предполагая, что радиусы оболочек I, II, III, IV находятся в отношении 1 : 2 : 3 : 4). Как и Льюис, Ленгмюр рассматривал как особо устойчивые пространственные конфигурации, состоящие из 8 электронов, расположенных в вершинах куба (или деформированного куба). Ленгмюру удалось объяснить химические свойства не только элементов, образующих короткие периоды, которыми в основном ограничивались Коссель и Льюис, но и остальных элементов. Однако и у Ленгмюра разделение электронов на группы соответствовало заполнению слоев со значениями квантового числа n от 1 до 6 и еще отсутствовало дальнейшее подразделение этих слоев. Нужно подчеркнуть, что Ленгмюр иначе оценивал теорию Бора, чем Льюис, и писал, что «вероятно, можно будет согласовать обе теории..., стационарные состояния Бора весьма схожи с ячейками, постулированными в данной теории. Ряды чисел 1, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{16}$ появляются в значительной степени одинаково в обеих теориях» [28, стр. 931]. Конечно, следует учитывать, что это писалось уже не в 1916, а в 1919 году, а за три года успехи теории Бора привели к ее широкому признанию.

Важным этапом в дальнейшем развитии учения о строении атома на основе теории Бора явилось введение более детальной характеристики электронов. Особенно существенной была классификация состояний электронов по значениям их орбитального момента количества движения. Именно эта характеристика стала впоследствии основной в квантовомеханической теории химической связи.

Согласно теории Бора для круговых орбит, в атоме водорода и в водородоподобных ионах (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д.) квантовое число n , которое было потом названо Бором главным квантовым числом, определяет как энергию, так и момент количества движения. Наряду с круговыми орбитами при движении электрона вокруг ядра под действием кулоновской силы по законам классической механики возможны и эллиптические орбиты, что Бор учитывал уже в первых своих работах 1913 года*. Однако квантовая теория эллиптических орбит была дана несколько позже, в 1915 — 1916 годах, Арнольдом Зоммерфельдом [30], исходя из общей формулировки условий квантования. Для механической системы с N степенями свободы, описываемой координатами q_i и сопряженными с ними импульсами p_i , эти условия имеют вид

$$\int p_i dq_i = n_i h \quad (n_i = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (18)$$

где n_i — квантовое число для i -й степени свободы (интегрирование производится по всей области изменения переменной q_i). Движение электрона по эллиптической орбите соответствует двум степеням свободы (плоское движение), и его можно характеризовать двумя координатами — расстоянием r электрона от ядра и углом поворота φ радиус-вектора электрона (азимут). Соответствующие квантовые условия имеют, по Зоммерфельду, вид

$$\int p_r dr = n_r h \quad (n_r = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (19)$$

и

$$\int p_\varphi d\varphi = k h \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \quad (20)$$

где n_r — радиальное, а k — азимутальное квантовые числа. Импульс p_φ , сопряженный с углом φ , является постоянным и представляет собой орбитальный момент

* См., например, [1, стр. 158].

количества движения ($p_\varphi = M$), поэтому условие (20) сводится к условию

$$M = kh/2\pi \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \quad (21)$$

совпадающему для круговых орбит ($k=n$) с условием Бора (5). Зоммерфельд первоначально даже обозначал азимутальное квантовое число через n и лишь затем обозначение n было сохранено для главного квантового числа. Энергия атома по-прежнему определяется формулой (4) или (9) (в случае водородоподобных ионов), где главное квантовое число

$$n = k + n_r \quad (22)$$

определяет величину a_n большой полуоси эллипса (возрастающую пропорционально n^2), а азимутальное квантовое число k , принимающее при заданном значении n значения $k=1, 2, 3, \dots, n$, определяет величину b_n малой полуоси, причем $b_n/a_n = k/n$ (рис. 3). Весьма существенно, что при заданном значении n момент количества движения M принимает n значений, соответствующих n различным состояниям электрона с той же энергией E_n . По современной терминологии, имеет место вырождение уровня энергии; сам термин «вырождение» в применении к квантовым системам был введен Шварцшильдом в 1916 году [31] и затем использован Зоммерфельдом [26, стр. 500]. Вырождение

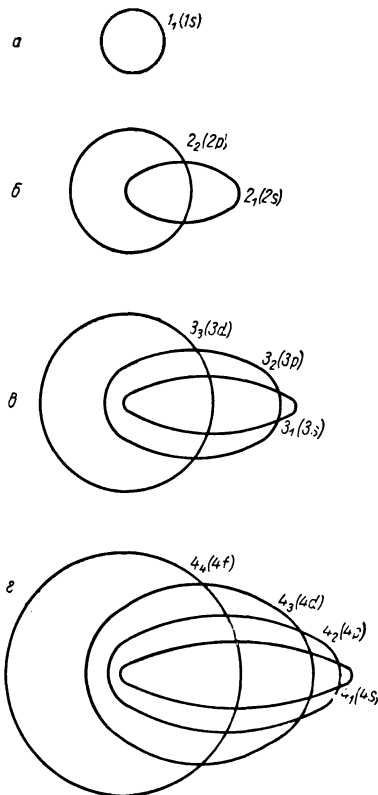


Рис.3. Орбита электрона в атоме водорода:

a — $n=1$, $k=1$; b — $n=2$, $k=1,2$; $в$ — $n=3$, $k=1,2,3$; $г$ — $n=4$, $k=1,2,3,4$. Отношение больших полуосей $a_1 : a_2 : a_3 : a_4 = 1:4:9:16$.

состояний атома водорода и водородоподобных ионов по значениям азимутального квантового числа, характерное для электрона, движущегося в кулоновском электрическом поле ядра, получается и согласно квантовой механике, если не учитывать зависимость массы от скорости, т. е. не учитывать релятивистские эффекты (к которым относится и спин электрона).

В квантовой механике решение уравнения Шредингера приводит к тем же формулам (4) и (9) для энергии как функции от n , а само

$$n = l + n_r + 1, \quad (23)$$

где азимутальное квантовое число k заменяется азимутальным квантовым числом

$$l = k - 1 \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n - 1), \quad (24)$$

определяющим значения орбитального момента количества движения по формуле

$$M^2 = l(l + 1) \cdot h^2/4\pi^2. \quad \text{т. е.} \quad M = \sqrt{l(l + 1)} \cdot h/2\pi, \quad (25)$$

что при $l \gg 1$ совпадает с (21).

Наряду с квантованием двухмерного движения электрона в плоскости Зоммерфельд рассмотрел также трехмерный случай и ввел пространственное квантование. При этом к двум условиям квантования (19) и (20) присоединяется третье условие

$$\int p_\psi d\psi = m h \quad (26)$$

для угла ψ (рис. 4) в «экваториальной» плоскости, перпендикулярной некоторому выделенному направлению z , составляющему угол α с перпендикуляром к плоскости орбиты электрона; угол α определяет наклон орбиты по отношению к экваториальной плоскости. Условие (26) сводится к условию квантования

$$M_z = m \cdot h/2\pi \quad (27)$$

проекции M_z орбитального момента количества движения электрона на выделенное направление z ($p_\psi = M_z$), где m — «экваториальное» квантовое число (получившее впоследствии название магнитного, так как оно характеризует уровни энергии во внешнем магнитном поле, направленном по оси z), принимающее $2k + 1$ значений от

k до $-k$ ($m=k, k-1, \dots, -k$) и определяющее наклон орбиты по формуле

$$\cos \alpha = \frac{M_z}{M} = \frac{m}{k}. \quad (28)$$

Наклоны орбиты для $k=1, 2, 3$ показаны на рис. 5*.

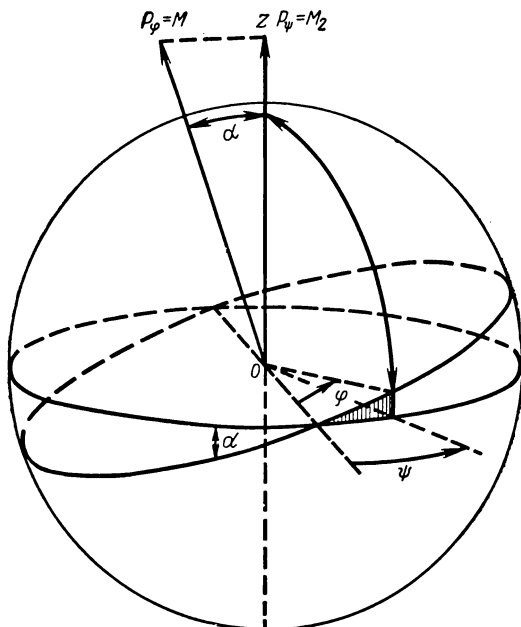


Рис 4. Пространственное квантование.

Зоммерфельд сразу же указал на возможные физические применения пространственного квантования при рассмотрении расщепления спектральных линий во внешнем поле, а несколько позже писал: «Это пространственное квантование несомненно относится к поразительнейшим результатам квантовой теории. По простоте вывода и результатов оно выглядит почти как колдовство» [26, стр. 415]. При отсутствии внешнего поля энергия атома не зависит от m и пространственное квантование приводит к появлению при заданных n и k дополнительного вырож-

* Рис. 4 и 5 взяты (с изменением обозначений) из работ Зоммерфельда [30, 26].

дения кратности $g=2k+1$, которое может быть устранено (снят) внешним магнитным полем. Однако в действительности кратность вырождения оказывается равной $2(2k-1)=2(2l+1)$, где множитель 2 появляется за счет спина, для которого возможны 2 ориентации, а $2l+1$ вместо $2k+1$ соответствует замене k на $l=k-1$.

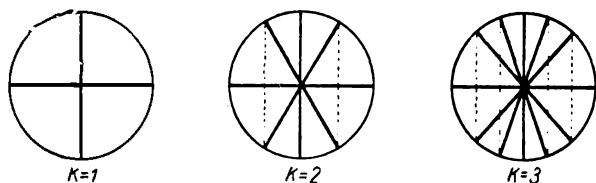


Рис. 5. Возможные наклоны орбит в атоме водорода.

До введения l приходилось предполагать, что не все ориентации, показанные на рис. 5, возможны [26].

Весьма важным было рассмотрение Зоммерфельдом на основе теории относительности тонкой структуры спектральных линий атома водорода и водородоподобных атомов. Следуя Бору, который предложил объяснить тонкую структуру линий водорода релятивистским эффектом [32], Зоммерфельд рассчитал релятивистскую поправку к энергиям стационарных состояний атома водорода и водородоподобных ионов [30]. Эта поправка оказалась зависящей как от n , так и от k , т. е. при заданном значении n различна для эллипсов разного эксцентриситета, что приводит к расщеплению уровней энергии на n составляющих и к соответствующему расщеплению спектральных линий — к их тонкой структуре.

Величина поправки приближенно равна

$$\Delta E_{nk} = -\frac{hcR\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right), \quad (29)$$

где

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{1}{137} \quad (30)$$

(α — постоянная тонкой структуры — равна отношению скорости электрона на первой круговой орбите в атоме водорода к скорости света). Относительная величина поправки

$$\frac{\Delta E_{nk}}{E_n} = \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right), \quad (31)$$

т. е. пропорциональна $(\alpha Z)^2$.

Зоммерфельд успешно применил формулу (29) для объяснения тонкой структуры не только линий атома водорода и иона He^+ , но и рентгеновских спектров, в которых была обнаружена дублетная структура K -и L -линий с расщеплением, быстро возрастающим при увеличении Z . Однако оказалось, что рентгеновский терм с заданным n расщепляется не на n , а на $2n - 1$ составляющих. Это было объяснено лишь в дальнейшем.

Очень высокая оценка работ Зоммерфельда была сразу же дана Бором (см. [33, стр. 180]). Особенно существенным для последующего физического истолкования Бором периодического закона явилось применение Зоммерфельдом классификации состояний электрона при помощи двух квантовых чисел n и k к неводородоподобным атомам и их спектрам. Для таких атомов опыт дает, в наиболее простых случаях (атомы щелочных и щелочноземельных металлов), вместо одной последовательности термов для атома водорода (см. рис. 1) несколько последовательностей, которые были обозначены буквами s , p , d , f . Значения термов подобных последовательностей выражаются эмпирическими формулами, отличающимися от формулы для водородных термов R/n^2 измененным знаменателем; простейшая из этих формул — формула Ридберга — имеет вид

$$T_n = \frac{R}{(n + a)^2}, \quad (32)$$

где a — постоянная, различная для различных последовательностей. При больших значениях n формула (32) совпадает с формулой (4).

Для неводородоподобных атомов Зоммерфельд в 1916 году рассмотрел [34], развивая предшествующие работы, движение электрона в сферически симметричном, но не кулоновском поле. Он исходил из того, что энергия внешнего электрона в многоэлектронном атоме должна быть функцией от двух квантовых чисел k и n_r , а при больших значениях k величина терма $T_{k, n_r} = T_n$ должна стремиться к его значению для атома водорода

$$\lim_{k \rightarrow \infty} T_{k, n_r} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{R}{(k + n_r + a)^2} = \frac{R}{(k + n_r)^2} = \frac{R}{n^2}. \quad (33)$$

Добавляя к потенциальной энергии электрона в кулоновском поле $-e^2/r$ член $c_1 e^2/r^3$ (где c_1 — постоянная), Зом-

мерфельд получил формулу Ридберга (32) с постоянной $a=a_k$, дающую при заданном k последовательность термов, сходящуюся к границе ионизации.

Сравнение теоретических результатов с эмпирическими схемами термов позволило однозначно приписать s -, p -, d -, f -термам значения $k=1, 2, 3, 4$ (которые были впоследствии заменены значениями $l=0, 1, 2, 3$). Таким образом, оказалось, что схемы термов дают наборы энергетических состояний электрона, характеризующихся различными значениями квантовых чисел n и k . Этим состояниям соответствуют различные эллиптические орбиты. Орбиту, определяемую данной парой значений главного квантового числа n и азимутального квантового числа k , Бор обозначил символом n_k (лишь впоследствии это обозначение и аналогичное обозначение n_l были вытеснены общепринятыми в настоящее время обозначениями $ns, np, nd, nf, ng, \dots$).

Теория периодической системы по Бору

В большой статье «О квантовой теории линейчатых спектров» [35] и в обобщающем докладе (1920 год) «О сериальных спектрах элементов» [1, стр. 247—284] Бор развил принцип соответствия и применил его к спектрам атомов со многими электронами. Рассмотрение спектров таких атомов и классификация состояний электронов при помощи двух квантовых чисел n и k вплотную подвели его к решению проблемы физического истолкования периодического закона. Эту фундаментальную проблему Бору удалось разрешить в 1921 году; 18 октября 1921 года он изложил свою теорию периодической системы в замечательном докладе в Физическом обществе в Копенгагене «Строение атомов в связи с физическими и химическими свойствами элементов» [1, стр. 318—375].

Рассмотрим основные положения доклада*.

Бор исходит из ядерной модели атома Резерфорда и сразу подчеркивает, что выход из затруднений, связанных с неустойчивостью этой модели согласно представлениям классической механики и электродинамики, найден в квантовой теории, решительно порывающей с прежними воззрениями и «впервые вводящей, при форму-

* Перевод некоторых приводимых ниже цитат уточнен.

лировке общих законов природы, предположение о появлении прерывностей». Затем четко формулируются два основных постулата — существование стационарных состояний и условие частот, «как раз учитывающие затронутые выше затруднения», и сначала рассматривается «простейший мыслимый атом, состоящий из ядра и одного электрона». Бор указывает, что «... спектр водорода показывает нам образование атома водорода: стационарные состояния могут рассматриваться как различные стадии процесса, в котором электрон, испуская излучение, захватывается на орбиты все меньших размеров, в соответствии с уменьшением значений n », и специально подчеркивает, что процесс захвата приводит к вполне определенному конечному *нормальному состоянию* атома с $n=1$, соответствующему наименьшей энергии атома. Далее Бор говорит об условиях квантования как рациональном обобщении гипотезы Планка, и указывает, что эти условия позволяют характеризовать стационарные состояния *квантовыми числами*, принимающими целые значения. Для электрона в атоме водорода энергия, если не учитывать зависимости массы от скорости, определяется только одним квантовым числом n , что, по Бору, соответствует (согласно модельным представлениям) простому *периодическому движению* по эллипсу с большой полуосью, также определяемой только n , и с «неопределенным эксцентриситетом орбиты» (разрядка моя. — М. Е.). Такая трактовка находится в согласии с современными квантовомеханическими представлениями о вырождении: вырожденные состояния описываются волновыми функциями, в выборе которых остается произвол, устраняемый лишь при наличии возмущения, снимающего вырождение.

Переходя от атома водорода к более сложным атомам, Бор сначала рассматривает очень схожий со спектром водорода спектр ионизованного гелия как соответствующий «*первой стадии образования атома гелия*, т. е. захвату первого электрона двукратно заряженным ядром этого атома», и отмечает, что «эту тесную связь между свойствами двух различных элементов, которая, на первый взгляд, кажется столь поразительной, следует как раз рассматривать как выражение простоты строения, характеризующей ядерную модель атома». Затем Бор говорит о «фундаментальных работах Мозли по рентгеновским спектрам элементов» и, указывая на большое значение открытия закона Мозли, «заклучавшееся, в

первую очередь, в том, что оно привело к всеобщему признанию предположения о том, что так называемый *атомный номер* как раз равен числу электронов в атомах данного элемента», подчеркивает, что «если значение этой стороны результатов Мозли сразу же было ясным, то, с другой стороны, труднее было понять далеко идущее сходство, которое обнаруживают, в соответствии с данными результатами, рентгеновские спектры со спектром водорода».

Приводя формулы (12) и (13) для частот рентгеновских линий K_α и L_α в слегка упрощенном виде (полагая $b=0$),

$$\nu = \nu_0 Z^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right); \quad \nu = \nu_0 Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad (34)$$

Бор указывает, что эти формулы дают частоты линий спектра, испускаемого при связывании электрона ядром с зарядом Ze . Он отмечает, что «сходство строения рентгеновских спектров и спектра водорода было еще углублено чрезвычайно интересным образом Зоммерфельдом в его важной теории тонкой структуры линий водорода». Бор подчеркивает, что при учете зависимости массы электрона от его скорости движение по орбите перестает быть чисто периодическим и может быть описано как *центральное*, слагающееся из чисто периодического движения по орбите, очень мало отличающейся от эллипса, и медленного равномерного вращения. Стационарные состояния для такого центрального движения определяются двумя квантовыми числами n и k ; вместо одного значения энергии получается n различных значений $E_n + \Delta E_{nk}$. Таким образом, Бор четко связывает снятие вырождения с наличием состояний электрона, характеризующихся двумя, а не одним квантовыми числами. Далее Бор упоминает о применении Зоммерфельдом формулы (29) к дублетной структуре в рентгеновских спектрах и подчеркивает, что, несмотря «на большое формальное сходство между рентгеновскими спектрами и спектром водорода», необходимо предположить наличие «глубокого различия» в процессах, приводящих к возникновению этих спектров. Согласно Бору, «...испускание спектра водорода, так же как и обычных спектров других веществ, сопряжено с процессом, при котором электрон захватывается и связывается атомом», а «появление рентгеновских спектров определяется не только прямым взаимодействием между электронами и атомным ядром, но и зави-

сит самым существенным образом от способа связи электронов в образовавшемся атоме. При рассмотрении этой последней проблемы, которая нас здесь, естественно, интересует, мы обладаем важной путеводной нитью в виде своеобразного способа изменения многих свойств элементов с атомным номером, который нашел свое выражение в так называемой *периодической системе элементов*. Далее Бор приводит таблицу всех элементов в последовательности их порядковых номеров и с разбивкой по периодам, содержащим 2, 8, 8, 18, 32 элемента (таблица заканчивается 6 элементами VII периода от 87-го до 92-го), и делает основное предположение:

«Для истолкования этой своеобразной закономерности естественно предположить отчетливое *разделение* электронов в атоме на *группы*, такое, чтобы расположение элементов в периодической системе по группам приписывать постепенному образованию этих электронных групп внутри атома по мере увеличения атомного номера».

Бор дает обзор предшествующих работ, в которых уже применялась идея о разделении электронов в атоме на группы: при этом он подчеркивает необходимость «исследования *возможностей пространственного распределения электронов в атоме*», но критикует работы Ленгмюра за введение специальных постулатов о строении соответствующих атомов для объяснения свойств различных элементов, что отличается «с самого начала принципиально от стремлений объяснить конкретные свойства различных элементов с помощью более общих законов, справедливых для взаимодействия частиц в любом атоме». И Бор заключает первую часть доклада следующим образом: «Главная задача этого доклада должна как раз в том и состоять, чтобы показать, что работа по программе, выраженной в таких стремлениях, отнюдь не представляется безнадежной; наоборот, представляется возможным проникнуть взглядом в строение атома путем последовательного использования общих постулатов квантовой теории, если — опираясь на эти постулаты — подойти к проблеме, поставив следующий вопрос: *как может образовываться атом путем последовательного захвата и связывания отдельных электронов в силовом поле, окружающем ядро?*»

Вторая часть доклада Бора посвящена квантовой теории спектров. Он рассматривает спектры как источник информации о протекании процессов связывания электро-

нов ядром. «А именно, — говорит он, — для элемента с атомным номером Z мы должны представлять, что процесс связывания протекает через Z ступеней, которые соответствуют последовательному захвату Z электронов в поле ядра. Для каждого такого процесса захвата следует ожидать свой спектр; однако только для первых двух элементов, водорода и гелия, мы располагаем исчерпывающим знанием этих спектров». Бор указывает, что для остальных элементов пока ни в одном случае не известно более двух спектров — «дугового» и «искрового»; он разбирает общую структуру этих спектров (пренебрегая для простоты более тонкой структурой спектральных линий: дублетной, триплетной и т. д.), указывая, что частоты линий для многих дуговых спектров с хорошим приближением представляются как разности двух ридберговских термов типа (32), а для многих искровых спектров — таких же термов с заменой R на $4R$, аналогично спектру He^+ . Дуговые и искровые спектры соответствуют, по Бору, «последней ступени связывания нейтрального атома, а именно захвату и связыванию Z -го электрона», и «предпоследней ступени связывания атома, а именно связыванию $(Z-1)$ -го электрона». Бор далее подчеркивает, что при связывании всех электронов, кроме первого, каждый связываемый электрон тесно взаимодействует с ранее связанными электронами и его можно характеризовать двумя квантовыми числами n и k , как и электрон в атоме водорода при учете зависимости массы от скорости, с той разницей, что отличие движения от чисто периодического будет значительно больше. В качестве примера Бор приводит схему термов для нейтрального атома натрия (рис. 6) из более ранней статьи [1, статья 14]. На этой схеме термы, соответствующие одному значению n , соединены пунктиром, причем Бор отмечает, что абсолютные значения n не могут быть сохранены, тогда как можно утверждать правильность значений k , характеризующих тип орбиты.

«Точка опоры для исследования этого вопроса была получена путем соображений существенно другого рода, — говорит Бор, — чем те, которые упоминались в предыдущем изложении; эти соображения позволяют установить более близкую связь между движением в атоме и появлением спектральных линий». И Бор рассматривает принцип соответствия, представляющий попытку «базировать применения квантовой теории на такой точке зрения, которая

дает нам надежду рассматривать эту теорию как рациональное расширение наших обычных представлений», и позволяет «свести вопрос о возможных процессах излучения, сопровождающих различные переходы атома из одного стационарного состояния в другое, к исследованию различных гармонических компонент в движении атома». Бор приводит примеры применения принципа соответствия к периодическим орбитам и к центральному движению, касающиеся возможности различных квантовых переходов, т. е., по современной терминологии, правил отбора. В первом случае единственное квантовое число n может изменяться на любое число, во втором случае квантовое число k может изменяться только на ± 1 (при любом изменении n), что приводит к появлению лишь вполне определенных спектральных серий (для случая натрия показанных стрелками на рис. 6). Бор также рассматривает, с точки зрения принципа соответствия, эффект Штарка — расщепление спектральных линий в электрическом поле — и после краткого упоминания об эффекте Зеемана — расщеплении спектральных линий в магнитном поле — останавливается на вопросе о «сложной структуре спектральных линий» (по современной термино-

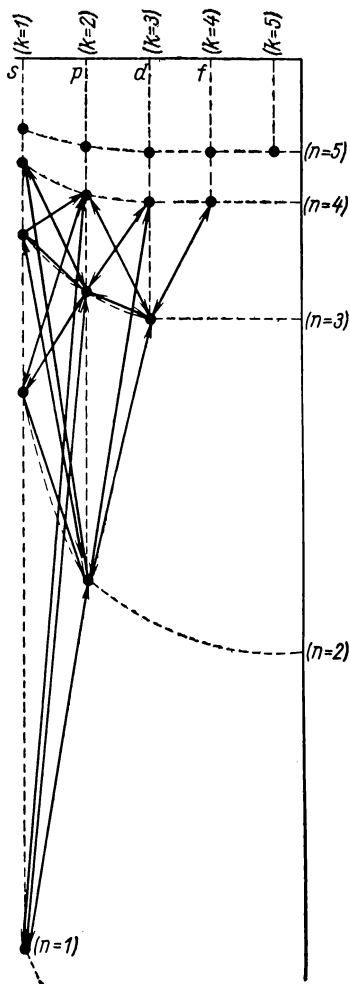


Рис. 6. Схема термов атома натрия с условными значениями n .

логии, мультиплетной структуре). Эту структуру он объясняет взаимодействием последнего связываемого электрона с ранее связанными электронами; для характеристики движения данного электрона вводится *третье квантовое число*, определяющее ориентацию плоскости орбиты относительно конфигурации ранее связанных электронов, так что результирующий момент количества движения атома равен целому кратному постоянной Планка, деленной на 2π : (т. е. $M_j = j\hbar/2\pi$, где j — так называемое *внутреннее квантовое число*, аналогично (21)). Бор при этом ссылается на работы Зоммерфельда [36] и Ланде [37]; последний, как отмечает Бор, указал на применение внутреннего квантового числа в теории так называемого *аномального эффекта Зеемана*.

В дальнейшем Бор ограничивается характеристикой стационарных состояний электрона при помощи двух квантовых чисел n и k .

В третьей части доклада Бор рассматривает образование электронных оболочек атома путем последовательного захвата и связывания электронов ядром начиная с первого электрона. Возможные электронные орбиты он обозначает при этом символом n_k .

Связывание первого электрона происходит в конечное стационарное состояние с $n=k=1$ — на «*одноквантовую*» круговую орбиту 1_1 . Связывание второго электрона, как подчеркивает Бор, представляет «значительно более запутанную задачу». При ее решении Бор исходит из *двух-вального спектра гелия*, распадающегося на системы линий — на спектр «ортогелия» и спектр «парагелия», соответствующие тому, «что связывание второго электрона может происходить двумя различными способами». Опираясь на опыты Франка и его сотрудников по исследованию атомов гелия методом электронного удара, Бор приходит к заключению, что *нормальное состояние* атома гелия представляет конечный результат процесса связывания, соответствующего испусканию спектра парагелия, при котором второй захватываемый электрон связывается, так же как и первый, на орбиту 1_1 . В противоположность этому конечным результатом процесса связывания, соответствующего испусканию спектра ортогелия, является *метастабильное* (выше устойчивого) состояние атома гелия, и при этом второй электрон захватывается на орбиту 2_1 , прочность связи на которой примерно в шесть раз мень-

ше, чем на орбите 1_1 (по современным точным данным, 4,67 эв вместо 24,59 эв). Бор говорит об «эквивалентных орбитах 1_1 » обоих электронов в нормальном состоянии атома гелия и подчеркивает, что гелий — первый инертный газ в периодической системе, образующий вместе с водородом первый период системы элементов. «Большое различие химических свойств водорода и гелия,— указывает Бор,— зависит существенным образом от большого различия в прочности и типе связи электронов...»

Далее Бор переходит к рассмотрению элементов, в нейтральных атомах которых содержится более двух электронов, и предполагает, что первые два электрона в этих атомах также находятся на эквивалентных орбитах 1_1 (K -слой). На вопрос о *связывании третьего электрона* дает прямой ответ исследование *спектра лития*. Нормальное состояние атома лития является s -состоянием, соответствующим $k=1$, а энергия ионизации, равная работе удаления электрона, находящегося в этом состоянии, составляет 0,396 энергии ионизации атома водорода (5,39 эв вместо 13,60 эв). Поэтому необходимо предположить, что электрон связан на орбите 2_1^* . Таким образом, опираясь на спектральные данные, Бор создает схему образования и строения атома лития (два прочно связанных электрона 1_1 и один слабо связанный электрон 2_1 , в современной терминологии и обозначениях электронная конфигурация $1s^2 2s$), «которая дает естественное объяснение большим отличиям химических свойств лития от химических свойств гелия и водорода».

В отношении следующих элементов периодической системы Бор предполагает, что четвертый, пятый и шестой электроны (у бериллия, бора и углерода) связываются на орбиты 2_1 , а седьмой, восьмой, девятый и десятый электроны (у азота, кислорода, фтора и неона) — на орбиты 2_2 , что приводит к образованию у неона высокосимметричной пространственной электронной конфигурации из 8 двухквантовых электронов (L -слой). Бор руководствовался при этом периодическим законом, а вопрос о том, как распределяются электроны с заданным n по оболочкам с заданными n и k , решал на основе симметрии расположения орбит и образования химических связей. В частности, из факта образования атомом углерода четырех равноценных химических связей он сделал вывод о том, что в этом атоме,

* К аналогичному выводу независимо пришел в 1919 году и Д. С. Рождественский [38, стр. 28].

вероятно, имеется четыре электрона на эквивалентных орбитах 2_1 (четыре электрона $2s$; как известно, это предположение оказалось неверным — оно противоречит установленному впоследствии принципу Паули, а также спектральным

данным, которые также были получены позднее).

Переходя к третьему периоду системы элементов, Бор рассматривает связывание одиннадцатого электрона в атоме натрия и приходит к заключению, что нормальное s -состояние этого атома соответствует $n=3$ для внешнего электрона, т. е. орбите 3_1 . Значительное увеличение энергии связи по сравнению с орбитой 3_1 для атома водорода (от 1,51 эв до 5,14 эв) он объясняет тем, что при движении по вытянутой эллиптической орбите внешний электрон проникает внутрь уже заполненных оболочек, где отталкивание внутренними электронами будет меньше, чем если бы действовал их объединенный заряд (иначе говоря, уменьшается экранирование поля ядра этими электронами). При заданном n этот эффект должен быть тем больше, чем меньше k , и величина термов должна возрастать (т. е. уровни энергии должны лежать глубже) с уменьшением k . Этому требованию удовлетворяют значения n для термов атома натрия, приведенные на рис. 7 и отличаю-

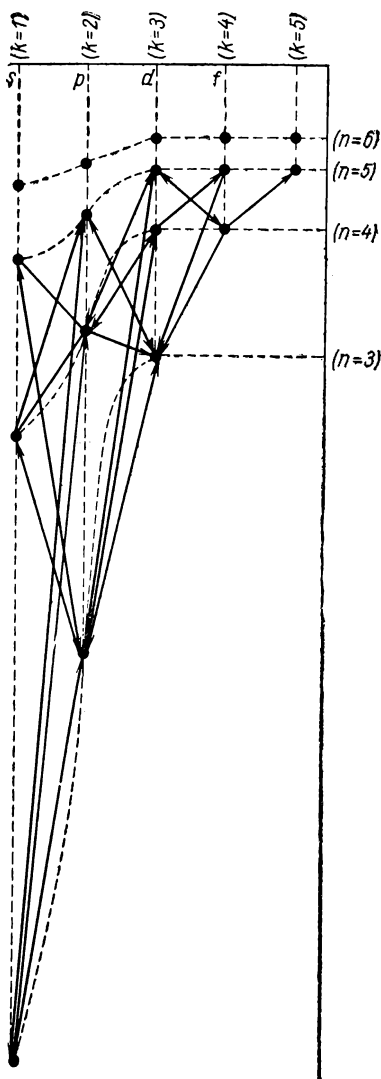


Рис. 7. Схема термов атома натрия с правильными значениями n .

щиеся от значений n для тех же термов на рис. 6; действительные значения n не только для s -термов, но и для p -термов начинаются с $n=3$. Для последующих элементов третьего периода Бор предполагает связывание еще трех электронов на орбиты 3_1 и затем четырех электронов на орбиты 3_2 с образованием у аргона электронной конфигурации из 8 трехквантовых электронов (M -слой). Подчеркивая аналогию между электронными оболочками элементов третьего и второго периодов, Бор вместе с тем отмечает, что орбиты 3_2 являются эллиптическими и должны отличаться по своим свойствам от круговых орбит 2_2 .

К особенно важным результатам приходит Бор при рассмотрении связывания электронов у элементов четвертого периода. У калия девятнадцатый электрон, как показывает дуговой спектр этого элемента, связывается на орбиту 4_1 ; аналогично для кальция на такую же орбиту связывается двадцатый электрон и нейтральный атом кальция содержит два валентных электрона на орбитах 4_1 . «Однако, когда мы переходим к элементам с более высокими атомными номерами, — отмечает Бор, — то, как известно, свойства элементов четвертого периода все более отличаются от свойств соответствующих элементов третьего периода, вплоть до элементов *семейства железа*, свойства которых существенно отличны от свойств элементов третьего периода. При переходе к еще более высоким атомным номерам мы снова встречаемся с иными соотношениями — с элементами, которые по своим химическим свойствам все более приближаются к элементам в последней части предшествующего периода, вплоть до атомного номера 36, когда мы вновь сталкиваемся с инертным газом — *криптоном*».

Бор объясняет эти соотношения захватом электронов на орбиты 3_2 , связь на которых при возрастании заряда ядра должна становиться прочнее, чем на орбитах 4_1 (приближающихся при таком возрастании по своим свойствам к четырехквантовым орбитам, рассчитанным без учета взаимодействий электронов в атоме). Для девятнадцатого электрона его связь на орбите 3_2 становится прочнее, чем на орбите 4_1 , в самом начале четвертого периода. Это утверждение Бор доказывает сравнением искрового спектра кальция ($Z=20$) с дуговым спектром калия ($Z=19$). В обоих случаях имеется один внешний (девятнадцатый) электрон, но если для атома калия терм

4_1 ($4s$) более чем вдвое превосходит терм 3_3 ($3d$), то для иона кальция терм 4_1 лишь немного больше терма 3_3 , и можно ожидать, что у следующего элемента — скандия ($Z=21$) связь в состоянии 3_3 будет прочнее, чем в состоянии 4_1 . У элементов, следующих за скандием, будет увеличиваться число электронов на орбитах 3_3 . Таким образом, происходит, как говорит Бор, «образование одной из внутренних электронных групп атома», в данном случае группы электронов с $n=3$ (M -слоя). Рассмотрение свойств элементов в последней части четвертого периода показывает, что эта группа должна в завершенной форме содержать 18 электронов; Бор предполагает, что на орбитах 3_1 , 3_2 и 3_3 окончательно размещается по 6 электронов (основываясь на соображениях симметрии, как и в отношении двухквантовых орбит). Представления Бора об образовании и строении атомов элементов четвертого периода позволяют, как он указывает, объяснить в общих чертах не только химические и спектральные свойства этих элементов, но и их парамагнетизм и наличие окраски ионов.

Следующие периоды системы элементов рассматриваются Бором аналогичным образом. В пятом периоде у рубидия и стронция происходит связывание 37-го и 38-го электронов на орбиты 5_1 , а затем начинается заполнение орбит 4_3 . Наличие в пятом периоде 18 элементов свидетельствует *«о дальнейшей стадии образования группы электронов на четырехквантовых орбитах»*, для которой Бор опять предполагает распределение по шести электронов на орбитах каждого типа (4_1 , 4_2 и 4_3). В шестом периоде, после связывания 55-го и 56-го электрона на орбиты 6_1 у цезия и бария, начинается заполнение орбит с меньшими значениями n . Бор по этому поводу говорит: «...мы должны быть, однако, готовыми вскоре натолкнуться на совершенно новые соотношения. А именно мы должны ожидать, что при возрастании заряда ядра не только настанет момент, когда электрон на орбите 5_3 будет связан прочнее, чем на орбите 6_1 , но мы также должны быть готовы и к моменту, когда при образовании атома 47-й электрон уже больше не будет захватываться на орбиту 5_1 и когда, напротив, связь данного электрона будет прочнее на орбите 4_1 — в точности так же, как для элементов четвертого периода наступал момент, когда впервые 19-й электрон связывался на орбиту 3_3 вместо орбиты 4_1 ». И Бор указывает, что следует ожидать ряд элемен-

тов с почти одинаковыми свойствами, как и в случае семейства железа, но еще более схожих, «так как мы имеем здесь дело с последовательным образованием электронной конфигурации, находящейся глубже в недрах атома».

Получает «простое объяснение появление семейства редких земель в начале шестого периода системы элементов». Из длины шестого периода непосредственно определяется число электронов, равное 32, входящих в «группу электронов на четырехквантовых орбитах» после ее «окончательного образования», то есть в N -слой. Бор еще раз предполагает наличие одинакового числа электронов на орбитах каждого типа, в данном случае по 8 электронов на орбитах 4_1 , 4_2 , 4_3 и 4_4 . Бор отмечает, что его объяснение появления семейства редких земель в шестом периоде подтверждается исследованиями магнитных свойств и окраски ионов соответствующих элементов.

Появление семейства платины Бор объясняет второй стадией образования группы пятиквантовых орбит. Далее он указывает на образование у атома 86-го элемента весьма симметричной электронной конфигурации из 8 электронов, как и в случае других инертных газов. Наконец, после краткого рассмотрения начала седьмого периода Бор приводит итоговую таблицу, дающую «символическое представление строения атомов инертных газов» (табл. 3). В заключение третьей части доклада Бор подчеркивает, что он основывался на *принципе соответствия*. «Этот принцип позволяет надеяться, — пишет он, —

Таблица 3

Заполнение электронных оболочек по Бору

Элемент	Атомн. номер	Число электронов на орбитах n_k														
		1_1 ($1s$)	2_1 ($2s$)	2_2 ($2p$)	3_1 ($3s$)	3_2 ($3p$)	3_3 ($3d$)	4_1 ($4s$)	4_2 ($4p$)	4_3 ($4d$)	4_4 ($4f$)	5_1 ($5s$)	5_2 ($5p$)	5_3 ($5d$)	6_1 ($6s$)	6_2 ($6p$)
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	4	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—
Радон	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4

что позади применений квантовой теории имеется внутренняя связь того же рода, что и внутренняя связь в классической электродинамике; последняя не способна, однако, несмотря на широкую область ее применимости ко многим физическим явлениям, объяснить *устойчивость строения атома*, наличие которой вытекает из свойств элементов». Бор полагает, что хотя результаты, содержащиеся в приведенной таблице, и не могут считаться однозначно вытекающими во всех деталях из принципа соответствия, но «едва ли возможна существенно иная интерпретация свойств элементов на основе постулатов квантовой теории». Это утверждение Бор относит не только к характеризующим *«образование атома»* оптическим спектрам, тесно связанным с химическими свойствами элементов, но и к рентгеновским спектрам, испускание которых зависит от *«реорганизации сформированного атома»*.

Интерпретации рентгеновских спектров Бор посвящает последнюю часть доклада. Этот вопрос был вскоре рассмотрен Бором более подробно и полно совместно с Костером [39], и мы разберем его несколько позже. Отметим лишь, что в конце доклада Бор особо подчеркивает важнейшее значение того обстоятельства, «что мы пользовались одним и тем же *применением квантовой теории к условиям устойчивости атома* для интерпретации обеих групп явлений» (образования атома и реорганизации атома). Вместе с тем Бор указывает на незаконченность рассмотрения в двух направлениях — «не только в отношении разработки деталей, но также и в том, что касается обоснования общей точки зрения», и говорит: «Однако, по-видимому, нет другого пути для продвижения в области изучения атома, чем путь, которому следовали до сих пор, а именно продолжение наших усилий по одновременному развитию наших представлений в обоих этих направлениях».

Мы подробно остановились на докладе Бора, так как именно в нем были даны основы физического истолкования периодического закона: развиты представления о последовательном захвате и связывании электронов ядром и о постепенном заполнении электронных оболочек, характеризующихся значениями двух квантовых чисел — главного и азимутального, причем было объяснено естественным образом появление переходных и редкоземельных элементов.

Теория периодической системы Бора, изложенная в этом докладе и дополненная им при его опубликовании* и в статьях «Линейчатые спектры и строение атома» [40] и «Рентгеновские спектры и периодическая система элементов» [39], сразу получила широкое признание (в частности, была подробно изложена Зоммерфельдом в 4-м издании его монографии [41]) и послужила мощным стимулом для дальнейших исследований. Наиболее существенным был вопрос о том, каким числом электронов заполняются различные электронные оболочки. Основанное на соображениях симметрии предположение Бора о том, что электроны поровну распределяются в слое с заданным n по оболочкам с различными k , приводило к выводу, что эти оболочки не сразу полностью заполняются, а продолжают достраиваться и в следующих периодах; например, согласно табл. 3, электронная оболочка 4_1 ($4s$) заполняется в четвертом периоде 4 электронами, в пятом периоде добавляются 2 электрона, а в шестом еще 2, и только тогда достигается полное ее заполнение. Паули в своей Нобелевской лекции 1946 года «Принцип запрета и квантовая механика» вспоминает высказывания самого Бора в 1922 году о проблеме заполнения оболочек: «На меня произвело сильное впечатление то, что Бор... говорил об *общем* правиле, по которому происходило бы заполнение *любой* оболочки и в котором, в противоположность попытке Зоммерфельда, число 2 было бы столь же существенным, как и 8» [42, стр. 358] (речь идет о попытке Зоммерфельда связать число 8 с числом вершин куба, как это делали и другие ученые, например Льюис). Как известно, именно Паули в 1925 году нашел такое правило в виде сформулированного им принципа запрета, получившего название п р и н ц и п а П а у л и, и обосновал числа заполнения электронных оболочек атома, равные 2, 6, 10, 14, ... при $k=1, 2, 3, 4, \dots$ (то есть для s -, p -, d -, f -, ... электронов) и предложенные в 1924 году Стонером. Это явилось логическим завершением теории периодической системы Бора и обобщением результатов исследований оптических и рентгеновских

* Бор дополнил датский оригинал (Fysisk Tidsskrift, 19, 153, 1921) и немецкий перевод (Z. Phys., 9, 1, 1922), а затем и отдельное издание (Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, 1922). Одним из этих дополнений была таблица периодической системы в лестничной форме (по Ю. Томсену), которая затем неоднократно воспроизводилась в различных изданиях.

спектров и было тесно связано с более полной характеристикой электронов в атоме — характеристикой каждого электрона при помощи четырех квантовых чисел.

Результаты исследований оптических и рентгеновских спектров. Работа Стонера

Рассмотрим подробнее развитие исследований, приведших к установлению принципа Паули и к открытию нового важнейшего свойства электрона — с п и н а.

При изучении оптических спектров атомов мультиплетную структуру спектральных термов с заданными n и k — их распад на r составляющих ($r = 2, 3, 4, \dots$ в случае дублетов, триплетов, квартетов и т. д.; в случае синглетов, $r = 1$, имеется только одна составляющая) — удалось формально объяснить сложением вектора орбитального момента внешнего электрона M_K с вектором момента остова, образованного ядром и остальными электронами, M_R . Складываясь, эти моменты образуют результирующий (полный) момент атома $M_J = M_K + M_R$ [43, стр. 28—30].

Для объяснения числа составляющих мультиплетных термов и наблюдаемой картины при расщеплении спектральных линий в магнитном поле (эффект Зеемана) пришлось сделать ряд предположений о возможных значениях квантовых чисел K , R и J , определяющих величину моментов M_K , M_R и M_J по формулам

$$\begin{aligned} M_K &= Kh/2\pi; & M_R &= Rh/2\pi, \\ M_J &= Jh/2\pi. \end{aligned} \tag{35}$$

При этом квантовое число $K = k - 1/2 = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ и является полуцелым, а квантовое число остова $R = r/2 = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ и является полуцелым при четном числе электронов в атоме и целым при нечетном их числе; квантовое число J также полуцелое при четном числе электронов и целое при нечетном.

Следует отметить, что в разных работах того периода (1920—1925 годы) абсолютные значения квантовых чисел, характеризующих орбитальный момент внешнего электрона, «момент остова» и результирующий момент, выбирались по-разному. Зоммерфельд [41, стр. 587] ввел квантовые числа $J_a = k - 1 = K - 1/2 = 0, 1, 2, 3, \dots$ (оно совпадает с азимутальным квантовым числом l), j , для

остова, принимающее значения $j_s = R - \frac{1}{2} = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ для синглетов, дублетов, триплетов и т. д. и определяющее число уровней r (по современной терминологии **м у л ь т и п л е т н о с т ь**) по формуле

$$r = 2j_s + 1, \quad (36)$$

и $j = J - \frac{1}{2}$ (внутреннее квантовое число), принимающее для этих уровней r значений от суммы $j_a + j_s$ до разности $|j_a - j_s|$ («векторное сложение»):

$$j = j_a + j_s, \quad j_a + j_s - 1, \quad j_a + j_s - 2, \dots, |j_a - j_s|. \quad (37)$$

В частности, для дублетных термов $j_s = \frac{1}{2}$ и $j = j_a \pm \frac{1}{2}$, кроме s -терма ($j_a = k - 1 = 0$), для которого $j = j_s = \frac{1}{2}$. Согласно Зоммерфельду, j_s и j целые при четном числе электронов в атоме и полуцелые при нечетном их числе.

Только после открытия спина и создания квантовой механики выяснилась правильность введения квантовых чисел Зоммерфельдом*. Квантовое число j_s оказалось совпадающим с квантовым числом S , определяющим полный спиновый момент атома, а формула (37) для векторного сложения моментов оказалась весьма общей; она справедлива для сложения полного орбитального и полного спинного моментов атома, если положить $j_a = L$, $j_s = S$ и $j = J$, где квантовые числа L , S и J определяют значения орбитального, спинного и результирующего моментов атома ($M_J = M_L + M_S$). Изложение систематики атомных спектров, основанное на сложении различных моментов количества движения**, в практически современной форме было впервые дано Фридрихом Гундом в монографии «Линейчатые спектры и периодическая система элементов» [44].

Для квантового числа j справедливы правила отбора, допускающие его изменение на ± 1 и на 0, в отличие от

* При введении квантовых чисел K , R и J усложняется и перестает быть общей схема векторного сложения, см. [43, стр. 37].

** Нормальная схема связи, основанная на сложении полного орбитального и полного спинного моментов отдельных элементов $M_L = \sum_i M_{l_i}$, $M_S = \sum_i M_{s_i}$, $M_L + M_S = M_J$

была впервые предложена Расселом и Саундерсом [45].

правил отбора для квантового числа k , допускающих его изменения только на ± 1 . Таким образом,

$$\Delta j = \pm 1, 0; \quad \Delta k = \pm 1, \quad (38)$$

Эти правила отбора были выведены на основе боровского принципа соответствия*, а первое из этих правил может быть получено также из условия сохранения полного момента количества движения при процессах излучения (но не второе правило [1, стр. 340]).

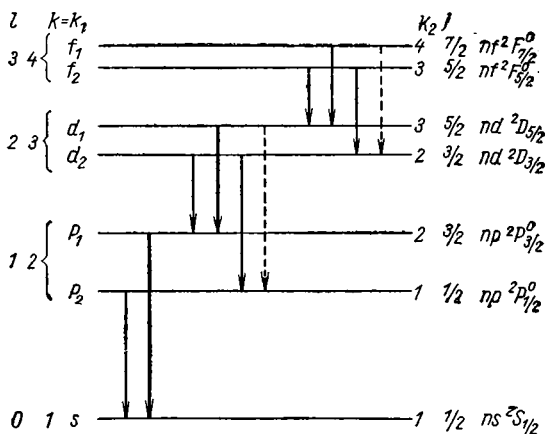


Рис. 8. Структура дублетных термов и возможные переходы между ними.

Слева указаны значения азимутального квантового числа, справа — внутреннего квантового числа, а также приведены современные обозначения термов, более жирные стрелки указывают на большую интенсивность переходов, пунктиром указаны переходы, запрещенные правилами отбора.

Для случая дублетных термов их структура и возможные квантовые переходы показаны на рис. 8, взятом из монографии Зоммерфельда [46, стр. 447]**.

Эта схема оказалась справедливой не только для оптических спектров атомов с одним внешним электроном, но и для рентгеновских спектров, что явилось существен-

* См., например, [46, стр. 699—711].

** Обозначения изменены и дополнены.

ным для решения вопроса о числах заполнения электронных оболочек.

Важное значение имели исследования эффекта Зеемана, позволившие установить числа состояний, соответствующих заданным значениям квантовых чисел K , R и J (или, по Зоммерфельду, j_a , j_s и j) и отличающихся значениями магнитных квантовых чисел $m_K = m$, m_R и m_J , определяющих значения проекций M_{K_z} , M_{R_z} и M_{J_z} моментов $\mathbf{M}_K$, $\mathbf{M}_R$ и $\mathbf{M}_J$ (т. е. установить кратности вырождения, снимаемого магнитным полем благодаря тому, что разным ориентациям моментов в магнитном поле соответствует различная энергия). Эти числа состояний равны

$$\begin{aligned} g_K &= 2K = 2j_a + 1; & g_R &= 2R = 2j_s + 1; \\ g_J &= 2J = 2j + 1 \end{aligned} \quad (39)$$

и соответствуют изменениям m_K от j_a до $-j_a$, m_R от j_s до $-j_s$ и m_J от j до $-j$ (тогда как при введении квантовых чисел K , R и J квантовые числа m_K , m_R и m_J изменяются от $K - 1/2$ до $-(K - 1/2)$, от $R - 1/2$ до $-(R - 1/2)$ и от $J - 1/2$ до $-(J - 1/2)$ [43, стр. 40]. В слабом магнитном поле, не нарушающем сложения моментов $\mathbf{M}_K$ и $\mathbf{M}_R$ в результирующий момент $\mathbf{M}_J$, этот момент ориентируется $2J = 2j + 1$ способом и уровень энергии с заданным $J = j + 1/2$ расщепляется на $2j + 1$ составляющую, что и приводит к сложному эффекту Зеемана (аномальному эффекту Зеемана по прежней терминологии). В сильном магнитном поле, нарушающем сложение моментов $\mathbf{M}_K$ и $\mathbf{M}_R$ («разрывающем их связь»), каждый из этих моментов ориентируется независимо — момент $\mathbf{M}_K$ $g_K = 2j_a + 1$ способом и момент $\mathbf{M}_R$ $g_R = 2j_s + 1$ способом (g_R равно мультиплетности r) — и картина расщепления упрощается (так называемый эффект Пашена—Бака); получается простой эффект Зеемана (нормальный эффект Зеемана по прежней терминологии) — расщепление спектральных линий на три составляющих. Следует подчеркнуть, что, несмотря на большие успехи, достигнутые к 1923—1924 годам в изучении эффекта Зеемана, оставался неразрешенным принципиальный вопрос об аномальном магнитном моменте, связанном с «моментом остова», — соответствующий магнитный момент оказался вдвое больше, чем следовало ожидать, исходя из известного и тео-

ретически обоснованного соотношения между магнитным моментом и моментом количества движения для орбитального движения [43, стр. 81—82].

Наряду со значительным прогрессом в изучении оптических спектров атомов существенные результаты были

Таблица 4

Заполнение электронных оболочек по Бору

z	Элемент	1 ₁ (1s)	2 ₁ (2s)	2 ₂ (2p)	3 ₁ (3s)	3 ₂ (3p)	3 ₃ (3d)	4 ₁ (4s)	4 ₂ (4p)	4 ₃ (4d)	4 ₄ (4f)	5 ₁ (5s)	5 ₂ (5p)
1	H	1											
2	He	2											
3	Li	2	1										
4	Be	2	2										
5	B	2	2	(1)									
—		—	—	—									
10	Ne	2	4	4									
11	Na	2	4	4	1								
12	Mg	2	4	4	2								
13	Al	2	4	4	2	1							
—		—	—	—	—	—							
18	Ar	2	4	4	4	4							
19	K	2	4	4	4	4		1					
20	Ca	2	4	4	4	4		2					
21	Sc	2	4	4	4	4	1	(2)					
22	Ti	2	4	4	4	4	2	(2)					
—		—	—	—	—	—	—	—					
29	Cu	2	4	4	6	6	6	1					
30	Zn	2	4	4	6	6	6	2					
31	Ga	2	4	4	6	6	6	2	1				
—		—	—	—	—	—	—	—	—				
36	Kr	2	4	4	6	6	6	4	4				
37	Rb	2	4	4	6	6	6	4	4			1	
38	Sr	2	4	4	6	6	6	4	4			2	
39	Y	2	4	4	6	6	6	4	4	1		(2)	
40	Zr	2	4	4	6	6	6	4	4	2		(2)	
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	
47	Ag	2	4	4	6	6	6	6	6	6		1	
48	Cd	2	4	4	6	6	6	6	6	6		2	
49	In	2	4	4	6	6	6	6	6	6		2	1
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
54	Xe	2	4	4	6	6	6	6	6	6		4	4

получены и при исследовании рентгеновских спектров. Выше уже упоминалось о сложной структуре рентгеновских термов, состоящих, при заданном значении n , из $2n-1$ составляющей. Эта структура была подробно рассмотрена, с точки зрения представлений боровской теории периодической системы, в статье Бора и Костера [39]. В начале статьи приводится таблица заполнения электронных оболочек (более полная, чем в докладе Бора), первую половину которой мы приводим (табл. 4)*, и дается схема рентгеновских уровней и переходов (рис. 9)** . На схеме уровни, соответствующие L -, M -, ...-слоям ($n=2, 3, \dots$) обозначены последовательными римскими цифрами (это введенное в данной работе обозначение сохранилось и сейчас) и указаны значения квантовых чисел n, k_1, k_2 ; последние два квантовые числа были введены Бором и Костером вместо азимутального квантового числа k , причем сравнение с общей систематикой спектров показало [47, 41, стр. 312], что $k_1=k$, а $k_2=j+1/2$, где j — внутреннее квантовое число. Положение уровней может быть представлено согласно Бору и Костеру, формулой***

$$E_{n_0 k_1 k_2} = -hcR \frac{(Z - \gamma_{k_1})^2}{n^2} - hcR\alpha^2 \frac{(Z - \delta)^4}{n^3} \left(\frac{1}{k_2} - \frac{3}{4n} \right), \quad (40)$$

в которой первый (нерелятивистский) член получается из уравнения (9) заменой Z через $Z - \gamma_{k_1}$, где γ_{k_1} — постоянная экранирования, зависящая от k_1 , а второй (релятивистский) член получается заменой k через k_2 и заменой Z через $Z - \delta$, где δ — другая (меньшая по величине) постоянная экранирования. Благодаря зависимости первого члена при заданном n только от k_1 , но не от k_2 , уровни энергии с тем же k_2 и $k_1=k_2, k_2+1$ образуют так называемые дубликаты экранирования (пары уровней $L_I, L_{II}; M_I, M_{II}; M_{III}, M_{IV}; \dots$), для которых при увеличении Z разности $\sqrt{v_1} - \sqrt{v_2}$ остаются почти постоянными. Благодаря зависимости второго члена

* Эта таблица была приведена Бором также в статье 1923 года о линейчатых спектрах [40]. Существенно, что для ряда элементов после заполнения оболочки n_1 (ns) двумя электронами начинается заполнение оболочки n_2 (np).

** На схеме с левой стороны вместо старых обозначений, приводимых Бором и Костером, даны современные обозначения с указанием электронной оболочки, из которой удален электрон.

*** В формуле изменены некоторые обозначения.

при заданном n только от k_2 , но не от k_1 уровни энергии с тем же k_1 и $k_2 = k_1 - 1$, k_1 образуют так называемые релативистские дублиеты (аналогичные дублетам в спектрах атомов щелочных металлов — пары уровней L_{II} , L_{III} ; M_{II} , M_{III} ; M_{IV} , M_V ; ...), для которых при увеличении Z разности $\sqrt{v_1} - \sqrt{v_2}$ быстро возрастают.

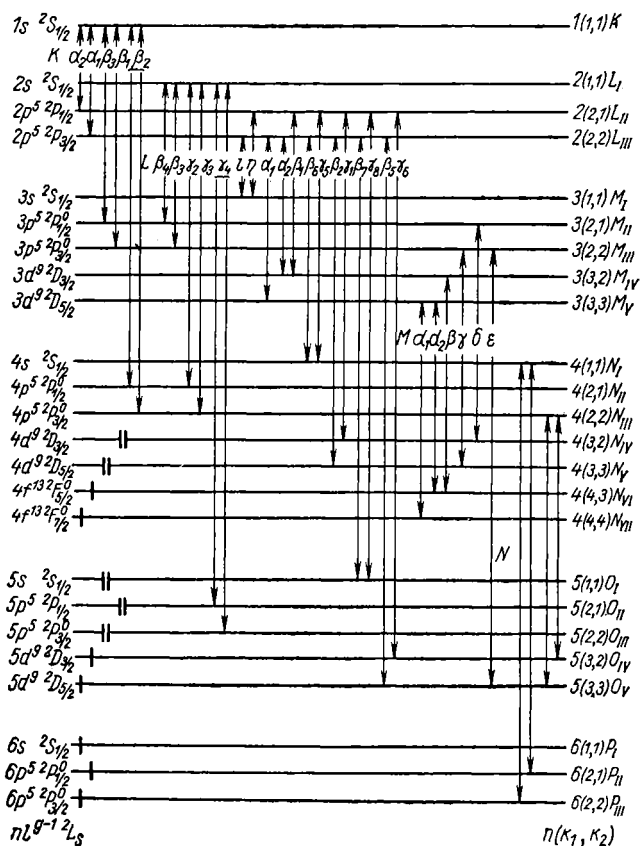


Рис. 9. Схема рентгеновских уровней энергии и квантовых переходов.

На диаграммах Мозли в первом случае получаются почти параллельные линии, во втором — сильно расходящиеся линии. Хотя с помощью формулы (40) и удалось представить зависимость положения рентгеновских уровней энергии от порядкового номера, но сам факт зависи-

мости релятивистского члена от $k_2 = j + 1/2$, а не от $k_1 = k$ оставался необъясненным; он получил свое истолкование лишь впоследствии на основе релятивистской квантовой механики — решение уравнения Дирака, как известно, приводит к формуле (29), в которой квантовое число k заменено квантовым числом $j + 1/2 = k_2$. Не могло быть тогда (в 1923 году) по-настоящему объяснено и весьма далеко идущее сходство схемы уровней для рентгеновских спектров, соответствующей ионизованному атому, из заполненных оболочек которого удален один электрон, со схемой уровней нейтрального атома с одним внешним электроном (см. рис. 9): число рентгеновских уровней с заданным n , их характеристики (включая правила отбора) и последовательность те же, что и для нейтрального атома с одним внешним электроном, несмотря на совсем иные энергетические масштабы. Истолкование этого сходства смогло быть дано лишь на основе принципа Паули, непосредственным следствием которого оно является.

Отметим, что в работе Бора и Костера был рассмотрен и вопрос о появлении в схеме рентгеновских уровней новых уровней с большими значениями n и k при увеличении порядкового номера и об их исчезновении при его уменьшении в связи с соответствующим появлением или исчезновением заполненных электронных оболочек согласно табл. 2 и 3. Схема рис. 9 соответствует ожидаемой для 86-го элемента (радона); уровни, отмеченные одной жирной вертикальной чертой и соответствующие оболочкам 6_2 , 6_1 , 5_3 и 4_4 , должны исчезать между 86-м элементом и 54-м (ксеноном), а уровни, отмеченные двумя такими чертами и соответствующие оболочкам 5_2 , 5_1 и 4_3 , должны исчезать между 54-м элементом и 36-м (криптоном). Бор и Костер показали, что уровень с заданными значениями n и $k_1 = k$, действительно, появляется впервые как раз тогда, когда заполнилась соответствующая оболочка, или вскоре после этого.

Существенный шаг вперед был сделан в 1924 году Эдмундом Стонером в работе «Распределение электронов по атомным уровням» [48]*.

* Работа была выполнена в лаборатории Резерфорда и в конце работы Стонер выражает благодарность «за помогающую критику и обсуждение» ближайшему сотруднику Резерфорда теоретика Ральфу Фаулеру, неоднократно посещавшему и Бора в Копенгагене.

Стонер исходит в этой работе из предложенной Ланде (на работу которого [47] он ссылается) классификации рентгеновских уровней энергии при помощи главного, азимутального и внутреннего квантовых чисел и приводит соответствующую таблицу (табл. 5*). Он подчеркивает

Таблица 5

Классификация рентгеновских уровней энергии

Уровень	K	L			M				
Подуровень		L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
n	1	2	2	2	3	3	3	3	3
k_1	1	1	2	2	1	2	2	3	3
k_2	1	1	1	2	1	1	2	2	3
Оптический терм	$1s$	$2s$	$2p_2$	$2p_1$	$3s$	$3p_2$	$3p_1$	$3d_2$	$3d_1$

аналогию рентгеновских и оптических термов, отраженную в таблице (ссылаясь и на последующие работы Ланде [49]), и пишет, что «законно применить идеи, позволившие систематизировать оптические данные, к случаю рентгеновских лучей».

Стонер затем отмечает как «примечательную черту» принятой классификации, что «число электронов на каждом заполненном уровне равно удвоенной сумме внутренних квантовых чисел» — для уровней (слоев) K , L , M , N это число электронов равно 2, $8(2+2+4)$, $18(2+2+2+4+4+6)$, $32(2+2+4+4+6+6+8)$. И он делает основное предположение, что «число электронов, связанное с каждым подуровнем в отдельности, также равно удвоенному внутреннему квантовому числу». Это приводит его, учитывая, что данному значению азимутального квантового числа $k=k_1$ соответствуют два подуровня с $k_2=k_1$, k_1-1 (за исключением значения $k_1=1$, которому соответствует один уровень с $k_2=k_1=1$), к числам заполнения электронных оболочек n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , т. е. ns -, np -, nd -, nf -, ...- оболочек, 2 , $2+4=6$, $4+6=10$, $6+8=14$, ...

* В этой таблице изменены некоторые обозначения Стонера. Обозначения оптических термов даны в соответствии с рис. 8.

электронами. Распределение электронов по оболочкам, получающееся согласно Стонеру, показано для атомов инертных газов в табл. 6. Оно отличается от распределения электронов по Бору (см. табл. 3) тем, что электронные оболочки, заполненные в данном периоде, в следующих

Таблица 6

Заполнение электронных оболочек по Стонеру

Элемент	АТОМНЫЙ номер	Число электронов на орбитах n_k														
		1_1 (1s)	2_1 (2s)	$2_2, (2p)$	3_1 (3s)	3_2 (3p)	3_3 (3d)	4_1 (4s)	4_2 (4p)	4_3 (4d)	4_4 (4f)	5_1 (5s)	5_2 (5p)	5_3 (5d)	6_1 (6s)	6_2 (6p)
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	2	2+4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	2	2+4	2	2+4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	2	2+4	2	2+4	4+6	2	2+4	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	54	2	2	2+4	2	2+4	4+6	2	2+4	4+6	—	2	2+4	—	—	—
Радон	86	2	2	2+4	2	2+4	4+6	2	2+4	4+6	6+8	2	2+4	4+6	2	2+4

периодах уже не изменяются, т. е. сразу достигается полное заполнение. Весьма существенно, что число электронов на подуровне с заданным значением внутреннего квантового числа равно числу различных значений энергии в слабом магнитном поле (и это подчеркивает Стонер) — числу $2k_2 = 2j + 1$ значений магнитного квантового числа $m_{k_2} = m_j$, т. е. кратности вырождения. «Можно предполагать, что для внутреннего подуровня... число возможных орбит, — пишет Стонер, — равно удвоенному внутреннему квантовому числу и эти орбиты отличаются ориентацией по отношению к атому в целом. Электроны могут входить в состав группы до тех пор, пока не будут заняты все возможные орбиты, и тогда атом будет обладать симметричной структурой». Важное замечание Стонера касается статистического веса электронов, связанных в атоме: «Если электроны в атоме распределены согласно данной схеме, то напрашивается интересное предположение, что все электроны, связанные в атоме и входящие в состав законченных групп, следует рассматривать как имеющие одинаковый статистический вес, а именно единицу (или h^3), так как тогда будет по одному электрону в каждом возможном одинаково вероятном состоянии».

Стонер рассматривает различные данные, позволяющие судить о распределении электронов по подуровням: ин-

тенсивность рентгеновских линий, поглощение рентгеновских лучей, магнитные свойства, химические свойства, оптические спектры — и приходит к выводу, что эти данные в совокупности дают серьезные доводы в пользу предложенной им схемы. Вместе с тем он подчеркивает, что его схема «позволяет сохранить все существенные черты, заключающиеся в боровской картине образования атома, и, таким образом, в равной степени находится в согласии с общими химическими и спектроскопическими данными, отличаясь, однако, распределением по законченным группам и указанием на несколько более простой способ образования».

Работа Стонера сразу была оценена как весьма важная. Зоммерфельд в предисловии к 4-ому изданию своей монографии написал (октябрь 1924 года): «Большим шагом вперед представляется модификация боровской системы Стонером...» [41], а Паули впоследствии говорил: «К этому времени (осени 1924 года. — *М. Е.*) появилась работа английского физика Стонера, содержащая наряду с улучшением классификации электронов в подгруппах следующее существенное замечание: при данном значении главного квантового числа число уровней энергии единственного электрона в спектре щелочных металлов во внешнем магнитном поле равно числу электронов в замкнутой оболочке инертных газов, отвечающей тому же значению главного квантового числа. Тогда на основе моих прежних результатов по классификации спектральных термов в сильном магнитном поле для меня прояснилась и общая формулировка принципа запрета» [42, стр. 359].

Работы Паули, принцип запрета и открытие спина

Рассмотрим работы самого Паули. Первой по времени была работа Паули 1923 года «Закономерности аномального эффекта Зеемана» [50], которую позднее Паули оценивал как «имевшую решающее значение для открытия принципа запрета» [42, стр. 359]. В этой работе Паули рассмотрел связь между «нормальным» эффектом Зеемана в сильных полях и «аномальным» эффектом Зеемана в слабых полях, обобщив результаты, полученные ранее Гейзенбергом [51] (в те времена физики-теоретики усиленно занимались теорией спектров), и хотя ему не удалось

решить проблему «аномального эффекта Зеемана», но он почувствовал ее трудности.

Следующей, и очень важной, была работа Паули в конце 1924 года (опубликованная в начале 1925 года [52]). В ней Паули производит расчет влияния зависимости массы электрона в K -слое на эффект Зеемана в предположении, что электроны этого слоя создают отличные от нуля результирующие моменты — механический (момент количества движения) и связанный с ним магнитный. Он получает результат, противоречащий опыту, и приходит к фундаментальному выводу, что для заполненных оболочек результирующие магнитный и механический моменты равны нулю (что было уже предположено Зоммерфельдом) и что поэтому в случае атомов щелочных металлов с одним внешним электроном все механические и магнитные моменты определяются только этим электроном; следовательно, и аномалия магнитного момента не связана с остовом, а представляет свойство самого электрона. Свой вывод Паули формирует следующим образом: *«Замкнутые электронные конфигурации не должны вносить вклад в магнитный момент и в момент количества движения атома. В частности, для щелочных металлов следует рассматривать значения момента количества движения атома и изменения энергии атома во внешнем магнитном поле в основном как результат действия только оптического электрона; последний надо рассматривать также и как источник магнето-механической аномалии. Согласно этой точке зрения, дублетная структура спектров щелочных металлов, так же как и нарушение теоремы Лармора, возникает вследствие своеобразной двузначности квантовых свойств оптического электрона, которую нельзя описать классически».*

Наконец, в марте 1925 года Паули опубликовал свою знаменитую работу «О связи заполнения электронных групп в атоме со сложной структурой спектров» [53], в которой и дал общую формулировку принципа запрета, о чем он впоследствии говорил: «Основную мысль можно высказать так: сложные числа электронов в замкнутых подгруппах сводятся к простому числу 1, если классификация группы производится с помощью значений 4 квантовых чисел при условии, что снимается всякое вырождение. Вообще невырожденный уровень является уже «заполненным», если он занят одним-единственным электроном; состояния, противоречащие этому постулату, за-

прещаются» [42, стр. 360]. Мы видели выше, что к этой мысли близко подошел Стонер, говоря о статистическом весе электронов, равном 1. Но Паули сделал решающий шаг благодаря тому, что он стал характеризовать каждый электрон в атоме при помощи 4 квантовых чисел и отказался от мысли, что внутреннее квантовое число связано с остовом. Паули начинает свою работу именно с характеристики стационарных состояний оптического электрона атомов щелочных металлов при помощи трех квантовых чисел n , k_1 и k_2 (тех же, что у Бора и Костера характеризуют рентгеновские термы), где « k_1 определяет величину взаимодействия оптического электрона в центральном поле с атомным остатком», а « k_2 для двух термов дублета (например, p_1 и p_2) равно k_1-1 и k_1 », и при помощи четвертого квантового числа m_1 , «определяющего компоненту момента количества движения, параллельную внешнему полю».

Отмечая, что максимальное значение квантового числа m_1 равно $j=k_2-1/2$, Паули указывает, что «число стационарных состояний в магнитном поле при заданных k_1 и k_2 равно $2j+1=2k_2$, число состояний для обоих дублетных термов вместе при заданном k_1 равно $2(2k_1-1)$, что в современных обозначениях дает $2(2l+1)=2, 6, 10, 14, \dots$ при $l=0, 1, 2, 3, \dots$. Наряду с этим для случая сильных полей (эффекта Пашена—Бака) Паули вместо k_2 вводит второе магнитное квантовое число m_2 , определяющее «компоненту магнитного момента электрона, параллельную полю». Тогда состояние электрона в сильном магнитном поле определяется четырьмя квантовыми числами n , k_1 , m_1 и m_2 вместо n , k_1 , k_2 и m_1 . В дальнейшем Паули определяет для совокупности электронов «полные компоненты», параллельные полю и равные

$$\overline{m}_1 = \sum m_1, \quad \overline{m}_2 = \sum m_2. \quad (41)$$

Хотя определения этих компонент и не совпадают с современными определениями $m_L = \sum m_l$ и $m_S = \sum m_s$ для проекций орбитального и спинового моментов электронов, способ рассмотрения, примененный Паули, в принципе правилен и был в дальнейшем использован Гундом*.

Сам принцип запрета Паули формулирует, опираясь на результаты Стонера. Он приводит схемы заполнения

* При определении возможных мультиплетных термов для двух или нескольких эквивалентных электронов с учетом принципа Паули, см. [44].

электронных оболочек по Бору (табл. 3) и по Стонеру (табл. 6) и подчеркивает, что согласно Стонеру числа электронов $2(2k-1)$ в заполненных оболочках с заданным $k=k_1$ «совпадают с числом стационарных состояний атомов щелочных металлов во внешнем поле при заданном значении k » и аналогичное совпадение имеет место для подоболочек с заданными k_1 и k_2 . «Мы можем теперь, — пишет Паули, — это представление Стонера уточнить и обобщить, применяя к случаю наличия эквивалентных электронов в атоме ... представление о сложной структуре спектров и об аномальном эффекте Зеемана». Он дает следующую формулировку «более общего правила появления эквивалентных электронов в атоме».

«В атоме никогда не могут иметься два или несколько эквивалентных электронов, для которых в сильных полях совпадают значения всех квантовых чисел n , k_1 , k_2 , m_1 (или, что то же самое, n , k_1 , m_1 , m_2). Если в атоме находится электрон, для которого эти квантовые числа (во внешнем поле) имеют определенные значения, то это состояние «занято».*

Далее Паули рассматривает следствия, вытекающие из этого принципа. Разумеется, из него непосредственно получаются результаты Стонера, и, следовательно, длины периодов 2, 8, 18, 32, ... При заданных k_1 и k_2 (т. е. на современном языке l и j) в атоме не может быть больше электронов, чем $2k_2$, соответственно числу возможных значений m_1 , и «в замкнутых группах каждого такому значению m_1 соответствует как раз один электрон». Для двух эквивалентных s -электронов (нормальное состояние атомов щелочноземельных металлов), $k_1=k_2=1$, Паули сразу случает, что $J=0$; действительно, для обоих электронов m_1 не может одновременно иметь то же самое значение, и либо для первого электрона $m_1' = 1/2$, а для второго $m_1'' = -1/2$, либо наоборот, и $\overline{m}_1 = m_1' + m_2' = 0$, следовательно, и полный момент равен нулю (возможным является, в согласии с опытом, только синглетное состояние). Паули при этом отмечает существенное обстоятельство, что перестановка двух эквивалентных электронов не дает нового состояния.

* Под сильными полями здесь следует понимать как магнитные поля, в которых наблюдается «аномальный» эффект Зеемана, так и магнитные поля, в которых наблюдается эффект Пашена — Бака.

Очень важным является рассмотрение Паули замкнутых групп, из которых удален один электрон. Паули показывает, что в этом случае получаются такие же термы, как и для одного электрона (то же самое число термов с теми же значениями j), и, таким образом, объясняет сходство схемы рентгеновских термов со схемой термов атомов щелочных металлов. Данный результат является, как отмечает Паули, частным случаем *общего закона взаимности*, согласно которому каждой конфигурации электронов соответствует сопряженная дополнительная конфигурация, в которой занятые места заменены свободными (дырками), и наоборот; для двух сопряженных конфигураций сумма чисел занятых мест равна числу электронов в заполненной группе, а системы термов совпадают по числу термов и по значениям квантовых чисел. Примером закона взаимности являются электронные оболочки p^2 и p^4 , содержащие 2 и 4 p -электрона ($k = l + 1 = 2$) и дополняющие друг друга до замкнутой оболочки p^6 .

В заключение статьи Паули пишет: «Задача более глубокого обоснования положенного здесь в основу общего правила о появлении эквивалентных электронов в атоме могла бы быть успешно разрешена только после дальнейшего углубления основных принципов квантовой теории». Как известно, впоследствии принцип запрета был выведен из более общего принципа антисимметрии волновых функций, связанного, как показал сам Паули, со свойствами частиц с полуцелым спином.

Характеристика электрона при помощи четырех квантовых чисел вместо трех, соответствующих трем степеням свободы его орбитального движения, указывала на наличие у электрона четвертой степени свободы. Эта степень свободы оказалась соответствующей собственному механическому и связанному с ним магнитному моменту электрона — **спину электрона**, с наглядной точки зрения обусловленному вращением электрона вокруг своей оси.

Гипотеза о спине электрона была предложена в 1925 году независимо Уленбеком и Гаудсмитом, с одной стороны, и Кронигом, с другой [42, стр. 242 и 303], и опубликована сначала Уленбеком и Гаудсмитом [54] и лишь позднее Кронигом [55]. Эта гипотеза, как известно, была всесторонне подтверждена экспериментально, в частности огромным спектроскопическим материалом, и за-

тем получила свое обоснование в релятивистской квантовой механике. Удвоенное магнето-механическое отношение для спина по сравнению с орбитальным моментом оказалось характерным свойством электрона. Представление о спине электрона стало неотъемлемым в физической теории периодической системы и в квантовой химии.

Открытие спина позволило уточнить характеристику электрона при помощи четырех квантовых чисел и формулировку принципа Паули. Были введены квантовые числа s и m_s , определяющие собственный механический

момент электрона M_s и его проекцию M_{sz} , $s = \frac{1}{2}$ и $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, по формулам

$$M_s = s \cdot h/2\pi; \quad M_{sz} = m_s \cdot h/2\pi. \quad (42)$$

Квантовое число j оказалось определяющим полный момент электрона M_j как сумму орбитального момента M_l и спинного момента M_s . $M_j = M_l + M_s$ (где $M_l = l \cdot h/2\pi$, $l = j_a = 0, 1, 2, \dots$).

Электрон в слабом магнитном поле, когда сохраняется связь M_l и M_s , определяемая спин-орбитальным взаимодействием, можно характеризовать четырьмя квантовыми числами n, l, j и m ($m = m_j = m_l + m_s$, $j = j_a = j, j-1, j-2, \dots, -j$; всего $2j+1$ значений при заданных n, l и j), а в сильном поле, когда эта связь разрывается, — четырьмя квантовыми числами n, l, m_l и m_s ($m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$; $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$; всего $2(2l+1)$ значений при заданных n и l). Принцип Паули в сжатой форме был сформулирован Гундом следующим образом [44, стр. 115]: «Для каждой четверки квантовых чисел n, l, j, m или n, l, m_l, m_s в атоме имеется не более одного единственного электрона». К этому добавляется: «Случаи, которые переходят друг в друга путем перестановки двух электронов, дают вместе лишь один терм».

Заключение

Развитие исследований спектров, завершившееся установлением принципа Паули и открытием спина, представляло, с точки зрения физического истолкования периодической системы, выполнение программы, наме-

ченной Бором в конце своего доклада 1921 года, в отношении «разработки деталей». Выполнением этой программы в отношении «обоснования общей точки зрения» явилось создание квантовой механики (в котором участие Бора было чрезвычайно существенным как главы сложившейся к этому времени — к 1924—1926 годам — копенгагенской школы). Мы не будем подробно останавливаться на широко известных и изложенных в обширной монографической литературе основных положениях квантовой механики и применениях квантовой механики к строению атомов и молекул, включающих и получившую широкое развитие теорию химической связи. Отметим лишь некоторые моменты. В квантовой механике модельные представления теории Бора о движении электронов в атоме по законам ньютоновской механики по определенным орбитам были заменены характеристикой электронов в атоме при помощи волновых функций. Строго говоря, в атоме электроны в силу взаимодействия между ними нельзя разделить друг от друга, и нельзя поэтому приписать каждому электрону независимую волновую функцию. Однако это можно сделать приближенно (причем степень этого приближения в различных случаях можно оценить) и при этом характеризовать каждый электрон при помощи «орбиталей», зависящих от главного квантового числа n и азимутального квантового числа l — орбиталей $1s, 2s, 2p, 3d, 4f$ и т. д.

Можно сказать, что каждой орбитали соответствует определенное распределение «электронной плотности» в атоме. Сохраняются представления об электронных оболочках и их заполнении, а принцип Паули формулируется в более общем виде как принцип антисимметрии волновых функций системы электронов. Понятие орбиталей может быть применено и к электронам в молекулах и играет важную роль в теории химической связи; для молекул, так же как и для атомов, можно ввести понятие об электронных оболочках и определить с помощью принципа Паули числа заполнения этих оболочек, которые оказываются равными 2, 4 и 6. На основе приближенных квантовомеханических методов рассчитываются разнообразные физические и химические свойства атомов и молекул, и периодичность этих свойств находит при этом свое количественное выражение.

Следует специально подчеркнуть, что физическое истолкование периодического закона, данное Бором и

другими учеными и опирающееся на закономерности в спектрах, полностью сохранилось и получило более глубокое обоснование. Вместе с тем надо отметить, что особую важную роль спектроскопия сыграла именно в период создания Бором его квантовой теории атома и истолкования на этой основе периодического закона. В настоящее время спектроскопия широко и успешно применяется для изучения строения атомов и молекул и для исследования элементарных процессов, в которых они участвуют, однако результаты спектроскопических исследований используются больше для решения конкретных, а не общих принципиальных вопросов.

Оценивая в заключение великое открытие Менделеева, мы можем сказать, что в настоящее время полностью раскрылось значение периодического закона химических элементов как одного из замечательных обобщений естествознания. Надо специально подчеркнуть, что этот закон сыграл огромную роль в создании квантовой теории атомов и молекул и является сейчас одной из прочных основ развития современной физики и химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бор Н. Избранные научные труды. Т. I. Серия «Классики науки». Изд-во «Наука», 1970.
2. Менделеев Д. И. Сочинения. Т. XIV (перепечатка 1 изд. «Основ химии»), М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
3. Менделеев Д. И. Периодический закон. Серия «Классики науки». М., Изд-во АН СССР, 1958.
4. Менделеев Д. И. Основы химии. 4 изд. Ч. 2. Спб., 1882.
5. Менделеев Д. И. Основы химии. 3 изд. Ч. 2. Спб., 1877.
6. Менделеев Д. И. Основы химии. 5 изд. Спб., 1889.
7. Менделеев Д. И. Основы химии. 6 изд. Спб., 1895.
8. Менделеев Д. И. Основы химии. 7 изд. Спб., 1903.
9. Менделеев Д. И. Основы химии. 13 изд. (перепечатка 8 изд.). М.—Л., ГНТИ хим. литературы, 1947.
10. Менделеев Д. И. Научный архив. Т. 1. «Периодический закон. Естественная система элементов. Рукописи и таблицы. 1869—1871 г.» М., Изд-во АН СССР, 1953.
11. Кедров Б. М. День одного великого открытия. М., Соцэкгиз, 1958.
12. Кедров Б. М. Философский анализ первых трудов Д. И. Менделеева о периодическом законе. М., Изд-во АН СССР, 1959.
13. Rutherford E. Phil. Mag., 21, 669 (1911).
14. Бор Н. «Усп. физ. наук», 80, вып. 2, 215 (1963).
15. Van den Broek A. Phys. Z. 14, 33 (1913).
16. Дарвин Ч. В сб. «Нильс Бор и развитие физики». Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1958.

17. Резерфорд Э. «Успехи химии». 3, Вып. 6, 841 (1934).
18. Bohr N. Philos Mag., 26, 1, 476, 857 (1913); 27, 506 (1914); 30, 394 (1915).
19. Ritz W. Phys. Z., 9, 521 (1908).
20. Nicholson J. Monthly Not. Roy. Astronom. Soc., 72, 677 (1912).
21. Eve A. Rutherford, University press, Cambridge, 1939.
22. Moseley H. Philos Mag., 26, 1024 (1913); 27, 703 (1914).
23. Kossel W. Verh. Deutsch. Phys. Ges., 16, 899, 953 (1914).
24. Thomson J. J. Philos. Mag., 7, 237 (1904); The Corpuscular Theory of Matter, London, 1907.
25. Kossel W. Ann. Phys., 49, 229 (1916).
26. Sommerfeld A. Atombau und Spektrallinien, 1 изд. Viewig, Braunschweig, 1919.
27. Lewis G. J. Amer. Chem. Soc., 38, 762 (1916).
28. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc., 41, 868 (1919).
29. Rydberg R. Philos Mag., 28, 144 (1914).
30. Sommerfeld A. Sitzungsber. München. Akad. Wiss., 1915, 425, 459; Ann. Phys., 51, 1, 125 (1916).
31. Schwarzschild K. Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss., 1916, 548.
32. Bohr N. Phil. Mag., 29, 332 (1915).
33. Бор Н. Жизнь и творчество. Сб. статей. М., «Наука», 1967.
34. Sommerfeld A. Sitzungsber. München. Akad. Wiss., 1916, 131.
35. Bohr N. Kgl. Danske Vidensk. Selks. Skrifter, 4, 1 (1918).
36. Sommerfeld A. Z. Phys., 12, 342 (1923).
37. Landé A. Z. Phys., 5, 231 (1921).
38. Рождественский Д. С. Избранные труды. М.—Л., «Наука», 1964.
39. Bohr N., Coster D. Z. Phys., 12, 342 (1923).
40. Bohr N. Ann. Phys., 71, 228 (1923).
41. Sommerfeld A. Atombau und Spektrallinien, 4 изд. Viewig, Braunschweig, 1924.
42. Теоретическая физика XX века. Сборник, посвященный памяти Вольфганга Паули. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
43. Back E., Landé A. Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, Springer, Berlin, 1925.
44. Hund F. Linienspektren und Periodisches System der Elemente, Springer, Berlin, 1927.
45. Russel H., Saunders F. Astrophys. J., 61, 38 (1925).
46. Sommerfeld A. Atombau und Spektrallinien, 3 изд., Viewig, Braunschweig, 1922.
47. Landé A. Z. Phys., 16, 392 (1923).
48. Stoner E. Philos. Mag., 48, 719 (1924).
49. Landé A. Z. Phys., 24, 88 (1924); 25, 96 (1924).
50. Pauli W. Z. Phys., 16, 155 (1923).
51. Heisenberg W. Z. Phys., 8, 273 (1922).
52. Pauli W. Z. Phys., 31, 373 (1925).
53. Pauli W. Z. Phys., 31, 765 (1925).
54. Uhlenbeck G., Goudsmit S. Naturwiss., 13, 953 (1925); Nature, 117, 265 (1926).
55. Kronig R. Nature, 117, 550 (1926).

ВМЕЩАЮТСЯ ЛИ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМОВ В РАМКИ ЧИСТО ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ?

В. А. Фок

1. Вопросы, связанные с периодической системой элементов Менделеева

В классической физике XIX века господствовало убеждение, что все явления природы сводятся, в конечном счете, к механическому движению материи в пространстве. Но уже и тогда существовали научные области, например химия, где механические представления оказались недостаточными. Для объяснения химических свойств атомов пришлось с самого начала ввести особые, не механические понятия — так называемые силы химического сродства и связанное с ними понятие валентности.

На основе этих понятий великим русским ученым Д. И. Менделеевым была построена систематизация химических свойств атомов, представленная им в виде таблицы элементов, носящей его имя.

Периодическая система элементов Менделеева пролила свет на огромное число опытных фактов и позволила предсказать существование и основные свойства новых, неизвестных ранее, элементов, но сама по себе она представляла загадку. Для решения этой загадки нужно было глубже проникнуть в тайны природы и установить те более элементарные законы, которые лежат в основе периодической системы.

Чтобы приблизиться к этой цели, нужно было ответить на ряд вопросов, возникавших один за другим в процессе исследования.

Прежде всего возник вопрос: можно ли довольствоваться идущим от древности представлением об атоме как о чем-то неделимом? (Напомним, что слово «атом» буквально означает по-гречески «неделимое».) Если атом делим, то из чего он состоит? Каким законам подчиняются его составные части и чем обусловлена такая его прочность, которая позволяла столетиями верить в его неделимость? Достаточно ли для описания взаимодействия между составными частями атома законов, по-

строенных по типу классических? Если же для этого нужно ввести какие-то существенно новые принципы, то не затрагивают ли эти принципы гносеологической (т. е. философской, теоретико-познавательной) постановки задачи об описании внутриатомных и междуатомных взаимодействий? И наконец, тот вопрос, которому собственно посвящен наш доклад: вмещаются ли свойства атомов и их составных частей в рамки чисто пространственных представлений или же нужно как-то расширить понятия пространства и пространственной симметрии, чтобы вместить присущие атомам и их составным частям степени свободы?

2. Главные этапы развития физики, приведшие к пониманию природы химических сил

Назовем главные этапы развития физики, которые привели к ответам на поставленные вопросы.

В начале нашего века в результате работ Резерфорда и Бора выяснилось в общих чертах сложное строение атома. Оказалось, что электрически нейтральный атом каждого элемента состоит из тяжелого положительно заряженного ядра (с зарядом, целым кратным заряду положительного иона водорода) и из отрицательно заряженных электронов, число которых таково, что их суммарный отрицательный заряд как раз нейтрализует положительный заряд ядра. При этом почти вся масса атома сосредоточена в его ядре; так, масса атома водорода примерно в 1840 раз больше массы электрона.

Для атома данного элемента суммарный заряд ядра — его атомный номер — оказался еще более важной характеристикой, чем его атомный вес. Элементы с одинаковым атомным номером, но с разным атомным весом обладают одинаковыми химическими свойствами и могут рассматриваться как разновидности одного и того же элемента, занимающие одну и ту же клетку в менделеевской таблице (изотопы). Для понимания природы химических сил нет необходимости знать внутреннее строение ядра; поэтому мы оставим здесь в стороне вопросы, связанные с ядром (и породившие новую ветвь физики — ядерную физику), и сосредоточим наше внимание на входящих в состав атома электронах.

Каковы же законы движения электронов в атоме и можно ли вообще представлять себе электроны как материальные точки, подчиняющиеся законам того же типа, как законы классической механики? Сомнения здесь возникают по следующей причине. На первый взгляд, мы имеем в атоме систему заряженных материальных точек, между которыми действуют электростатические силы, и дело, казалось бы, сводится к решению классических уравнений движения. Но здесь есть два коренных затруднения: одно из них связано с законами излучения, а другое с вопросом об устойчивости такого рода системы.

По классической электродинамике система ускоренно движущихся зарядов непрерывно излучает и находиться в стационарном состоянии не может. Существование стационарных состояний (которые представляют, так сказать, нормальные состояния атомов) с самого начала приходится вводить как особую гипотезу.

Излучение атома состоит, как известно, из резких спектральных линий. Но для того чтобы получились резкие спектральные линии, необходимо, чтобы энергия атома принимала дискретные значения, а не менялась непрерывно, как это должно было бы быть по классической механике. Бор установил правило частот, согласно которому частота излучаемого атомом света пропорциональна разности энергий атома в начальном и конечном состояниях, которые являются как бы стационарными (находясь в них, атом не излучает). Этот факт сам по себе требовал пересмотра классической физики, включая основы электродинамики, но мы коснемся только той его стороны, которая связана с механикой. Здесь возникает необходимость установить, в той или иной форме, правила для определения возможных уровней энергии атома — правила квантования. Сделать это в общем виде в рамках классической механики оказалось невозможным. Сочетание классической механики с чуждыми ей правилами квантования привело к удовлетворительному решению только в случае атома водорода, т. е. для задачи двух тел. В случае же атомов, содержащих несколько электронов, возникало — помимо трудностей, связанных с формальным применением правил квантования — второе коренное затруднение, связанное с вопросами устойчивости. Дело в том, что из законов классической механики вытекает неустойчивость системы, содержащей

несколько зарядов одинакового знака, между которыми действуют только силы отталкивания. Эта неустойчивость, которая получается даже если отвлечься от излучения, резко противоречит наблюдаемой на опыте устойчивости атомов.

Тем не менее благодаря своей замечательной интуиции Бору удалось предугадать многое из того, что было обосновано лишь позже. Используя квантовые числа, относящиеся к электронам в поле со сферической симметрией, Бор ввел понятие замкнутых электронных оболочек и сблизил это понятие с периодами менделеевской таблицы. Таким путем Бору удалось около 1922 года близко подойти к закономерностям, выражаемым периодической системой элементов Менделеева.

Несмотря на этот успех, задача объяснения периодической системы была далека от решения. Квантовые числа вводились в качестве особых постулатов, логическое происхождение которых было неясным. Во всяком случае было ясно, что законы движения электронов в атомах — если вообще можно говорить здесь о движении в механическом смысле — не определяются классической механикой. Система электронов в атоме должна подчиняться каким-то другим законам.

Установление этих законов произошло в середине двадцатых годов, когда была открыта квантовая механика в ее современной форме и было введено понятие волновой функции. Первоначальные идеи о волновой функции принадлежат де Бройлю, а квантовой механикой в ее современной форме мы обязаны, в первую очередь, Гейзенбергу и Шредингеру.

В новом способе описания микросистем сами собой отпали трудности согласования классической механики с правилами квантования. Шредингер сблизил задачу определения стационарных состояний атома с теорией линейных операторов. А именно, он сопоставил энергии атома линейный оператор, построенный по аналогии с классическим выражением для полной энергии, и показал, что собственные значения этого «оператора энергии» дают уровни энергии. Соответствующее данному уровню стационарное состояние атома описывается собственной функцией оператора энергии.

В дальнейшем, главным образом трудами Бора, относящимися уже к тридцатым годам, было установлено, что новый способ описания микросистем, подобных атому,

означает глубокие изменения в самой гносеологической постановке задачи описания микрообъектов внешнего мира. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, можно отметить лишь, что волновая функция, составляющая формальную основу нового способа описания, интерпретируется в понятиях вероятности и потенциальной возможности.

При всей глубине и радикальности этих новых идей они еще укладывались в рамки обычных пространственных представлений. Но дальнейший важный шаг в понимании структуры электронной оболочки атома связан уже с открытием внутренней, не пространственной, степени свободы электрона — так называемого спина. Слово «спин» буквально означает «верчение»; название произошло потому, что относящиеся к этой степени свободы операторы могут быть формально истолкованы как операторы собственного момента количества движения электрона. Это не значит, однако, что электрон может быть уподоблен волчку или вращающемуся шарiku и т. п.; механические уподобления здесь решительно непригодны.

Открытие спина тесно связано с открытием принципа Паули, который был сформулирован еще до волновой механики как требование, чтобы на каждой орбите, характеризующейся определенными квантовыми числами, находилось не более двух электронов. Это требование вытекало из анализа спектроскопического материала; оно было учтено Бором в его теории электронных оболочек атома и основанной на ней интерпретации периодической системы элементов Менделеева, относящейся к 1922 году. Существование принципа Паули убедительно показывает, что спин представляет не механическое понятие.

В волновой механике принцип Паули получил более совершенную формулировку: он оказался связанным со свойствами симметрии волновой функции.

3. Спин и свойства симметрии волновой функции

В квантовой механике определение стационарных состояний системы n электронов приводится к нахождению волновой функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера и принципу Паули. Кроме того, можно считать заданным полный спин системы электро-

нов; это дополнительное условие означает, что волновая функция должна быть собственной функцией для квадрата полного спина.

Рассмотрим подробнее, как связаны принцип Паули и значение полного спина со свойствами симметрии волновой функции.

Волновая функция одного электрона зависит от трех пространственных координат x, y, z и от спиновой переменной σ , принимающей только два значения (например, $\sigma = +1$ и $\sigma = -1$). То, что возможны именно два значения σ , связано с тем фактом, который в первоначальной формулировке принципа Паули выражался в требовании, чтобы на каждой орбите было не больше двух электронов. Вводя радиус-вектор электрона $r(x, y, z)$, мы можем написать волновую функцию одного электрона в виде

$$\psi = \psi(r, \sigma).$$

Волновая функция системы n электронов будет зависеть от всех координат и всех спиновых переменных этих электронов:

$$\psi = \psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2; \dots, r_n, \sigma_n)$$

или, если обозначать совокупность радиус-вектора и спиновой переменной одной буквой x , то будет

$$\psi = \psi(x_1, x_2, \dots, x_n).$$

Согласно принципу Паули в его окончательной формулировке, волновая функция должна быть антисимметрична относительно переменных $x_1, x_2, \dots, x_n$, т. е. она должна менять знак при перестановке любой пары этих переменных. Например,

$$\psi(x_2, x_1, x_3, \dots, x_n) = -\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n).$$

Чрезвычайно важно, что формулировка принципа Паули требует введения спина, т. е. требует как бы выхода за пределы чисто пространственных понятий. Если вспомнить, что принцип Паули входит существенным образом в теоретическое обоснование периодической системы элементов Менделеева, то можно заключить, что и периодическая система содержит нечто большее, чем понятие о силах, действующих в пространстве, и что сама она выходит за рамки пространственных понятий.

Вернемся теперь к спиновым переменным и к связанным с ними операторам собственного момента количества движения.

В случае одного электрона всякий оператор, действующий на спиновую переменную, может быть представлен как линейная комбинация трех операторов σ_x , σ_y , σ_z , определяемых равенствами

$$\sigma_x \psi(r, \sigma) = \psi(r, -\sigma);$$

$$\sigma_y \psi(r, \sigma) = -i\sigma \psi(r, -\sigma);$$

$$\sigma_z \psi(r, \sigma) = \sigma \psi(r, \sigma).$$

Эти операторы легко выражаются через известные матрицы Паули. Операторы

$$s_x = \frac{1}{2} \sigma_x; \quad s_y = \frac{1}{2} \sigma_y; \quad s_z = \frac{1}{2} \sigma_z$$

удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$s_y s_z - s_z s_y = i s_x \text{ и т. д.,}$$

которые характерны для момента количества движения (выраженного в единицах $\hbar' = \hbar/2\pi$). Поэтому их можно толковать как собственный (спиновый) момент количества движения электрона. Для системы n электронов можно ввести сумму таких операторов, относящихся к отдельным электронам, а именно

$$s_x = \frac{1}{2} (\sigma_{1x} + \sigma_{2x} + \dots + \sigma_{nx}) \text{ и т. д.}$$

Эти операторы удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям, как и для одного электрона. Из перестановочных соотношений можно вывести, что квадрат спинного момента количества движения

$$\vec{s}^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2$$

имеет собственные значения $s(s+1)$, где s есть целое или полуцелое число (целое в случае четного числа электронов и полуцелое в случае нечетного числа). Если ввести число $k = \frac{n}{2} - s$, то оно будет целым или нулем, и его можно толковать как число пар электронов с компенсированным спином.

Приведенные соображения и формулы необходимы нам для формулировки требования, чтобы система элек-

тронов, удовлетворяющая принципу Паули, имела определенный результирующий спин.

Волновая функция, содержащая явно спиновые переменные, должна, очевидно, удовлетворять двум условиям: быть антисимметричной и быть собственной функцией оператора $\vec{s}^2$ для собственного значения $s(s+1)$. Но можно показать, что эта волновая функция выражается через функции, зависящие только от спиновых переменных и через одну чисто координатную волновую функцию

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_n),$$

удовлетворяющую определенным условиям симметрии. В предыдущей формуле k есть введенное выше число пар электронов с компенсированным спином (заметим, что в силу $s \geq 0$ будет $n-k \geq k$). В нашей формуле для ψ первые k аргументов отделены от остальных $n-k$ вертикальной чертой; среди этих $n-k$ аргументов k относятся (как и аргументы до черты) к электронам с компенсированным спином, а оставшиеся $n-2k$ — к электронам, спин которых складывается.

Условия симметрии для координатной волновой функции состоят в следующем:

1) ψ антисимметрична относительно первых k аргументов (стоящих слева от черты), например

$$\begin{aligned} \psi(r_2, r_1, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_n) &= \\ &= -\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_n); \end{aligned}$$

2) ψ антисимметрична относительно последних $n-k$ аргументов (стоящих справа от черты), например

$$\begin{aligned} \psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+2}, r_{k+1}, \dots, r_n) &= \\ &= -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, r_{k+2}, \dots, r_n); \end{aligned}$$

3) ψ обладает свойством циклической симметрии, которое может быть записано в виде

$$(1 + P + P^2 + \dots + P^{n-k})\psi = 0$$

при $n-k$ четном и в виде

$$(1 - P + P^2 - \dots - P^{n-k})\psi = 0$$

при $n-k$ нечетном.

Здесь P есть оператор циклической перестановки аргументов $(r_k, r_{k+1}, \dots, r_n)$, в которой каждый член цикла заменяется следующим членом, а последний член — первым членом. Благодаря тому, что цикл состоит из $n-k+1$ членов, один из аргументов, находящихся слева от черты, попадает при этом справа от нее.

Следует подчеркнуть, что хотя рассматриваемая здесь волновая функция зависит только от координат, условия симметрии для нее не относятся к операциям пространственного характера, подобным тем, какие рассматриваются, например, в кристаллографии. Условия эти становятся возможными не благодаря тождеству точек в пространстве, а благодаря тождеству объектов, обладающих спиновой степенью свободы.

Тем обстоятельством, что значение результирующего спина отражается на свойствах координатной волновой функции, и объясняется факт, который, на первый взгляд, может показаться парадоксом: ни волновая функция, ни уравнение Шредингера спиновых переменных не содержит, между тем уровни энергии зависят от значения результирующего спина. Все дело в том, что на волновую функцию, соответствующую уровню с данным спином, дополнительно накладываются условия симметрии, а эти условия различны для различных значений результирующего спина. Например, в случае двух электронов состояние с нулевым спином ($n=2, k=1, s=\frac{n}{2}-k=0$) описывается симметричной функцией от координат, а состояние со спином $s=1$ ($n=2, k=0, \frac{n}{2}-k=1$) — антисимметричной функцией. Для общего случая эти условия сформулированы выше.

Условия симметрии для координатной волновой функции можно связать с более наглядными представлениями, если выразить ее приближенно через координатные функции отдельных электронов. Можно показать, что нашему условию симметрии удовлетворяет произведение двух определителей

$$\psi = \psi^{(1)} \psi^{(2)},$$

где

$$\psi^{(1)} = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_k) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_k(r_1) & \dots & \psi_k(r_k) \end{vmatrix}; \quad \psi^{(2)} = \begin{vmatrix} \psi_1(r_{k+1}) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{n-k}(r_{k+1}) & \dots & \psi_{n-k}(r_n) \end{vmatrix}.$$

Поскольку $n-k \geq k$, все функции $\psi_1, \dots, \psi_k$, входящие в первый определитель, содержатся и во втором определителе, который, кроме того, содержит функции $\psi_{k+1}, \dots, \psi_{n-k}$. Это можно толковать в том смысле, что в состояниях 1, 2, ... k находится по два электрона, а в состояниях с номерами $k+1, \dots, n-k$ (число которых равно $n-2k$) находится по одному электрону. Если мы заменим слово «состояние» словом «орбита», мы придем к первоначальной формулировке принципа Паули, которой пользовался Бор в своей интерпретации периодической системы элементов Менделеева.

Применяя вариационное начало, можно получить для одноэлектронных волновых функций систему интегродифференциальных уравнений. Эта система, впервые выведенная нами в 1929 году, носит название уравнений самосогласованного поля с квантовым обменом*.

4. Понятие симметрии в современной физике

Вернемся к условию симметрии для координатной волновой функции. Хотя в нем спин формально исключен, но оно тесно связано со спином. Эта внутренняя степень свободы электрона существенно необходима для формулировки свойств многоэлектронных систем, а тем самым и для теоретического обоснования периодической системы элементов Менделеева.

Можно сказать (и мы уже это не раз говорили), что чисто пространственных степеней свободы электрона недостаточно для описания свойств электронной оболочки атома, и что нужно как бы выйти за пределы чисто пространственных понятий, чтобы выразить те законы, которые лежат в основе периодической системы.

Новая степень свободы электрона — его спин — расширяет понятие симметрии, превращая его из чисто пространственного понятия (которым пользовалась, например кристаллография) в более общее понятие, позволяющее описать чуждые классическим представлениям свойства физических систем.

* Наша первоначальная работа была доложена в Русском физико-химическом обществе 17 декабря 1929 года и напечатана в 1930 году в *Zeitschrift für Physik* и в 1931 году в «Трудах ГОИ». В недавнее время она воспроизведена в журнале «УФН», т. 93, вып. 2, стр. 342 (1967).

В современной физике понятие симметрии, понимаемое в том или ином обобщенном смысле, играет все большую и большую роль. Так, в 1935 году мне удалось связать теорию атома водорода с четырехмерной теорией потенциала, а тем самым и с симметрией четырехмерного шара. В современных работах по теории элементарных частиц понятие симметрии часто полагается в основу исследования; такая возможность особенно важна в тех случаях, когда динамические законы для данной физической системы еще неизвестны. Обобщения понятия симметрии основаны обычно на введении новых переменных, связанных с представлениями некоторой группы преобразований (чаще всего группы Лоренца).

Таким образом, от периодической системы элементов Менделеева идет прямой путь не только к химии, но и к физике наших дней. Этот путь, объединяющий химию с физикой, проходит через принцип Паули и теорию Бора, а затем и более точную квантовомеханическую теорию электронных оболочек атомов. Его успех основан на непространственном обобщении и последовательном применении понятия симметрии.

Самое понятие симметрии родственно понятию периодичности, в том смысле как его применял Менделеев. Вообще следует сказать, что Менделеев ясно сознавал глубину тех закономерностей, которые лежат в основе его периодической системы элементов. В одной из своих работ он говорил, что «невидимый мир химических атомов ждет своего творца химической механики». Но как много люди должны были узнать, чтобы овладеть теми новыми понятиями, через которые выражаются законы этой «химической механики», и таким путем проникнуть в сущность великого открытия Менделеева — его периодической системы элементов!

ОСНОВНАЯ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В. П. Шишкин

В своей Фарадеевской лекции в 1889 году Д. И. Менделеев говорил: «Периодический закон ждет не только новых приложений и открытий, но и усовершенствований, подробной разработки», а в его «Дневнике» за 1905 год читаем: «Периодическому закону не грозит разрушение, а только надстройки и развитие обещает». Важными, но не предвиденными Д. И. Менделеевым настройками к закону периодичности явились нулевая группа элементов и, после работы Мозли, замена в формулировке закона слов «атомного веса» словами «порядкового номера». Однако, указывая в доп. 407 к «Основам химии» [1, стр. 615], что «множество явлений природы представляют зависимость периодического свойства; так, смена явлений и колебаний всякого рода по дням и годам представляют перемены периодического свойства», Д. И. Менделеев, по-видимому, уже допускал существование иной, дополнительной, периодичности, кроме основной, характеризующей химические свойства элементов при их последовательном расположении по возрастающей величине атомного веса.

Действительно, уже в 1886 году И. Ридберг [2], а в 1887 году А. И. Базаров [3] отметили, что как в периодах, так и в группах системы элементов наблюдается периодическое изменение атомного веса. Эти работы Ридберга и Базарова Менделеев отметил в Фарадеевской лекции и в «Основы химии» (доп. 409) [1]. Современное физическое объяснение периодичности изменения атомного веса было дано С. А. Шукаревым [4].

Определения теплот образования окислов, произведенные в конце XIX и в начале XX столетия Томсоном, показали, что у хлора и иода, серы и теллура, фосфора и сурьмы наблюдается большее сродство к кислороду, чем соответственно у брома, селена и мышьяка. В 1915 году Е. В. Бирон [5] обнаружил периодическое изменение свойств кислородных соединений (окислов, кислот,

солей), а также некоторых физических свойств элементов в главных подгруппах IV—VII групп; он назвал это явление вторичной периодичностью. Но и работа Бирона прошла незамеченной. Так, в 1928 году А. М. Беркенгейм [6], не учтя вторичной периодичности, пришел к неправильному заключению о связи теплот образования соединений с положением элементов в системе Д. И. Менделеева. Оказалось оправданным только в сравнительно редких случаях, именно при отсутствии вторичной периодичности, предложенное в 1948 году А. Ф. Капустинским [7] правило термохимической логарифмики; при выводе этого правила было использовано неправильное положение Юм-Розери о монотонном изменении атомных радиусов в группах [8].

Немонотонный характер изменения в группах периодической системы ряда свойств элементов и их соединений был отмечен В. Клеммом и Г. Вестлинингом [9], Д. Хиллебрандом [10], Д. Баляревым и С. Андреевым [11], З. Юзом [12], Б. Лакатошем [13], А. Г. Бергманом [14], В. П. Шишочкиным [15]. В 1951 году А. Ф. Капустинский [16] также пришел к признанию вторичной периодичности, но данное им объяснение (ее взаимосвязь со строением ядра атома) не вскрыло всего многообразия и всей глубины этого понятия).

С. А. Щукарев со своими сотрудниками опубликовал большое число работ, посвященных вторичной периодичности [17]. Он отметил, что наиболее четко вторичная периодичность проявляется на соединениях высшей, отвечающей номеру группы, валентности; последнее обстоятельство он связывает с более четко выраженной вторичной периодичностью энергии отрыва s -электронов. С. А. Щукарев объясняет немонотонность хода ионизационных потенциалов тем, что траектории s -электронов пронизывают пути движения d -электронов (а иногда еще и f -электронов), поэтому s -электроны оказываются менее защищенными от действия поля ядра. Соответственно при переходе от третьего периода к четвертому вследствие появления первой декады d -элементов, и при переходе от пятого периода к шестому, в результате появления третьей декады d -элементов и лантаноидов, наблюдается замедление в естественном увеличении размеров атомов по вертикальному направлению сверху вниз. Это и приводит к периодическому изменению размеров атомов в группах.

На рис. 1 показано изменение у элементов главных подгрупп в I—VII группах орбитального радиуса атома (OP) и значение корня квадратного из среднего ионизационного потенциала $\sqrt{I_{cp}}$ в зависимости от номера периода. Орбитальные радиусы атомов, вычисленные Д. Уэбером и Д. Кроммером [18] на основе квантовомеханических

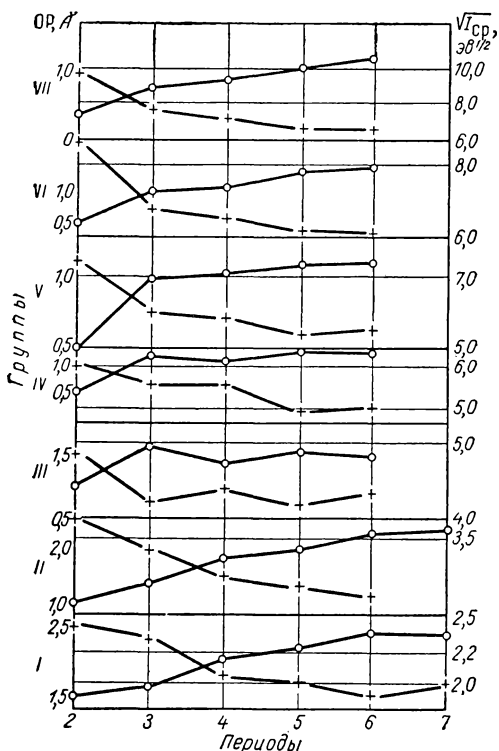


Рис. 1. Зависимость орбитального радиуса атома OP (○) и квадратного корня из среднего ионизационного потенциала $\sqrt{I_{cp}}$ (+) от номера периода.

уравнений, представляют собою расстояние от наибольшей электронной плотности (вероятности нахождения) валентных электронов до ядра атома. Аналогичная работа, однако только для элементов трех первых периодов системы Д. И. Менделеева, была проделана В. Ф. Братцевым [19]. Орбитальные радиусы характе-

ризуют размеры изолированных атомов и этим выгодно отличаются от определяемых опытным путем эффективных и ковалентных радиусов, размеры которых обуславливаются взаимным влиянием атомов.

Средний ионизационный потенциал $I_{\text{ср}}$ вычисляется путем деления суммы ионизационных потенциалов $I_1 + I_2 + \dots + I_n$ на число электронов n . Средний ионизационный потенциал связан с физическими и химическими свойствами элементов. Так, между корнем квадратным из среднего ионизационного потенциала $\sqrt{I_{\text{ср}}}$ и величиной электроотрицательности элементов ($\mathcal{EO}$), вычисленной по Полингу, существует прямая пропорциональность, причем коэффициент пропорциональности зависит от номера периода. Например, для элементов 2-го периода имеем соотношение $\mathcal{EO} = 0,41 \sqrt{I_{\text{ср}}}$, а для 6-го периода $\mathcal{EO} = 0,32 \sqrt{I_{\text{ср}}}$ (для элементов 3—5-го периодов величины коэффициентов промежуточные).

Из рис. 1 видно, что между величинами OP и $\sqrt{I_{\text{ср}}}$ существует обратная зависимость, причем оба свойства изменяются периодически в зависимости от номера периода. Более ясно выраженная периодичность (наличие максимумов и минимумов) наблюдается у элементов III, IV и V групп; в остальных группах имеет место лишь ступенчатое изменение свойств (лишь еще один максимум и минимум в I группе).

Здесь уместно вспомнить слова Менделеева, сказанные в Фарадеевской речи: «Химия, ... держась понятия о многих элементах, подчиненных дисциплине общего закона, ... дает свое место индивидуальному» [20], т. е. индивидуальность не должна потонуть во всеобщности. Сам Менделеев показал такое проявление индивидуальности на фоне общей закономерности на примере отклонений пар элементов Ag—K , Co—Ni и Te—I от закона периодичности при расположении элементов по величине атомного веса.

Орбитальный радиус и ионизационный потенциал являются первичными свойствами элементов, или микросвойствами, определяемыми электронным строением изолированных атомов.

Свойства молекул и кристаллов (макросвойства) являются результатом взаимного действия атомов друг на друга, и можно говорить только о большем или меньшем влиянии первичных свойств на макросвойства. В

свойствах сложных веществ чаще проявляется индивидуальность атомов. Так, теплоты образования оксидов изменяются периодически (имеются чередующиеся максимумы и минимумы) у элементов главных подгрупп IV—VII групп, у элементов III группы имеется лишь ступенчатое изменение и один максимум, а у элементов I и II групп периодичность вообще отсутствует. Ближайшее межатомное расстояние (MP) в кристаллических решетках простых веществ изменяется периодически во

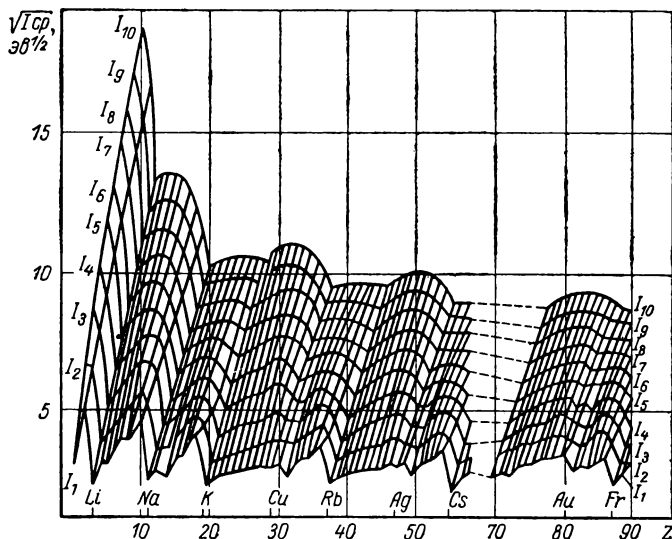


Рис. 2. Зависимость квадратного корня из среднего ионизационного потенциала $\sqrt{I_{cp}}$ от порядкового номера элемента Z .

всех группах, кроме второй. Периодическое изменение температуры плавления наблюдается у простых веществ в группах I, IV, VI и VII; в остальных группах имеется более сложное изменение этого свойства.

Орбитальные радиусы атомов по направлению слева направо в малых периодах монотонно уменьшаются, но в больших периодах изменение происходит по более сложному закону: наблюдаются максимумы и минимумы, обусловленные разным числом электронов на наружной оболочке — при наличии одного электрона размеры ато-

ма увеличиваются; периодичность здесь не наблюдается. Значения $\sqrt{I_{\text{ср}}}$ во всех рядах периодической системы изменяются прямолинейно в зависимости от номера группы. Однако тангенсы углов наклона этих прямых ($\text{tg } \alpha$) показывают периодическое изменение в зависимости от номера ряда (кроме первого)

№ ряда	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{tg } \alpha$	17,6	8,59	6,25	6,52	3,28	5,55	4,69	5,64	4,36

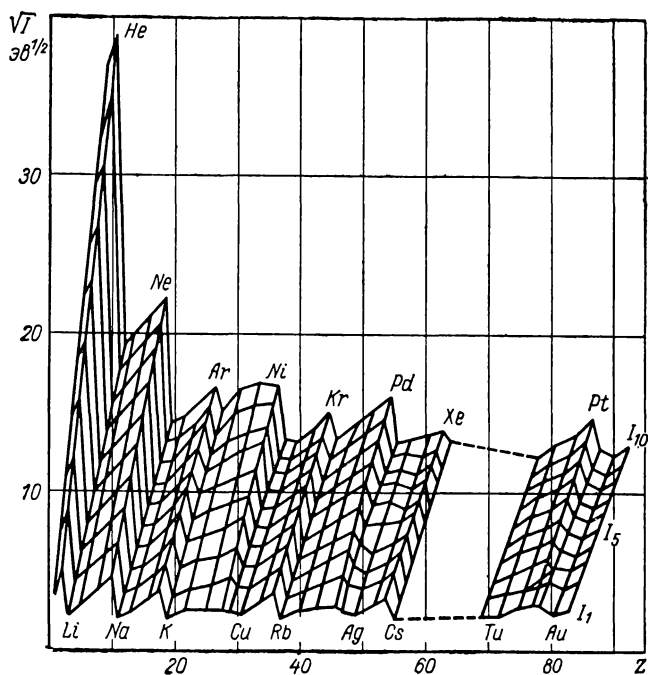


Рис. 3. Зависимость квадратного корня из ионизационных потенциалов $I_1, I_2, I_3, \dots, I_{10}$ от порядкового номера элемента Z .

Теплоты образования оксидов изменяются в периодах монотонно, а теплоты образования хлоридов во 2, 4 и 5 периодах — периодически.

На рис. 2 показано изменение в зависимости от порядкового номера Z корня квадратного из среднего ионизационного потенциала, вычисленного для каждого элемента при последовательном отрыве от атома 1, 2, ...

10-го электронов. Вид полученных кривых выявляет периодичность изменения $\sqrt{I_{\text{cp}}}$ в зависимости от номера ряда. Рис. 2 обосновывает деление элементов на элементы четных и нечетных рядов, данное Менделеевым.

Прямые и близкие к прямым линии на рис. 2 соединяют точки значений корня квадратного из n -го среднего

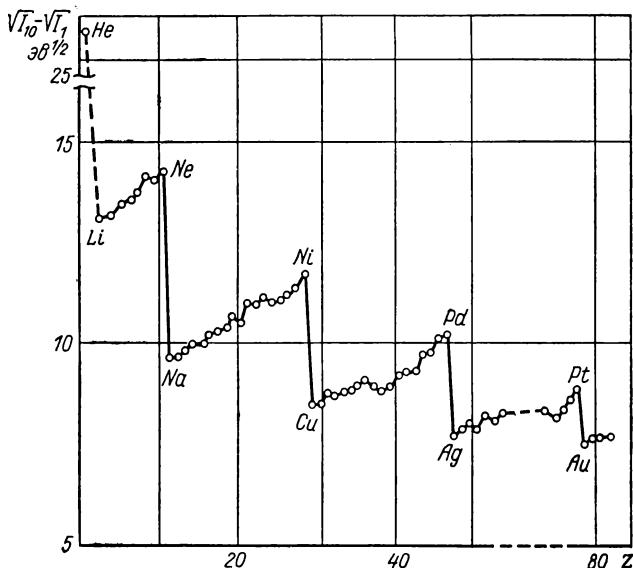


Рис. 4. Зависимость тангенсов углов наклона линий Мозли от порядкового номера элемента Z .

ионизационного потенциала элемента с точками значений корня квадратного из среднего $(n+1)$ -го потенциала следующего по порядку элемента. Это построение аналогично построению линий, определяющих закон Мозли; в целом диаграмма рис. 2 подобна диаграмме, выражающей этот закон, т. е. зависимость квадратного корня из частоты колебаний $\sqrt{\nu}$ от порядкового номера элемента Z .

Групповая n -я валентность элемента характеризуется минимумом на кривой квадратного корня из среднего n -го ионизационного потенциала (см. рис. 2). При построении рис. 2 в большем масштабе наблюдаются дополнительные минимумы на линиях, отвечающих обычной низшей валентности элемента; так, Tl имеет дополнительный минимум на линии корня квадратного из первого иониза-

ционного потенциала, Sn — на линии $\sqrt{\frac{I_1 + I_2}{2}}$, Sb — на линии $\sqrt{\frac{I_1 + I_2 + I_3}{3}}$ и т. д.

На рис. 3 выборочно построены линии, определяющие закон Мозли, с той только особенностью, что вместо частот колебаний s были взяты величины ионизационных потенциалов. Эта диаграмма также утверждает физический смысл деления элементов на элементы четных и нечетных рядов.

Рис. 4 показывает изменение тангенсов углов наклона линий Мозли ($\sqrt{I_{10}} - \sqrt{I_1}$) в зависимости от порядкового номера. Наличие максимумов у He и Ne находится в соответствии с содержанием элементов в двух первых периодах системы Д. И. Менделеева. Максимумы же у Ni, Pd и Pt показывают, что в следующих периодах содержится количество элементов, отличное от представленного в обычных изображениях периодической системы. Следовательно, сама по себе периодическая система не является абсолютном, и состав ее периодов зависит от вида свойства. Ионизационный потенциал характеризует микросвойство атома, связанное с его электронным строением и определяемое при особых физических условиях. Химические свойства дают последовательный состав периодов 2, 8, 8, 18, 18, 32 элементов, ионизационный же потенциал выявляет содержание 2, 8, 18, 18, 32 элементов.

Уже в 5-м издании «Основ химии» (1889) Менделеев писал: «Периодическая изменяемость простых и сложных тел подчиняется некоторому высшему закону, природу которого, а тем более причину, ныне еще нет средства охватить. По всей вероятности, она кроется в основных началах внутренней механики атомов и частиц» [21].

Предвидение Менделеева сбывается. Можно полагать, что периодичность изменения свойств элементов и их соединений есть следствие законов четности — нечетности и симметрии, вытекающих из положений квантовой механики.

Заключение

1. Дополнительная (вторичная) периодичность свойств простых тел и химических соединений в группах системы элементов Д. И. Менделеева связана с перио-

дическим изменением орбитальных радиусов и средних ионизационных потенциалов.

2. Содержание элементов в периодах системы зависит от характера рассматриваемого свойства (физических условий его определения).

3. Графическое изображение закона Мозли, а также распространение этого закона на средние ионизационные потенциалы обосновывают физический смысл четных и нечетных рядов в короткой системе элементов Д. И. Менделеева.

4. При существовании общей зависимости между свойствами и положением элементов в периодической системе может иметь место проявление индивидуальности элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Основы химии. 8 изд. Спб., 1906.
2. Rydberg I. R. Die Gesetze der Atomgewichtszahlen. Stockholm, 1886.
3. Базаров А. И. Об атомных весах элементов. «Ж. Русск. физ.-хим. об-ва», часть химич., 19, 61 (1887).
4. Щукарев С. А. Элементарный (атомный) вес, как периодическая функция и учение об элементах-двойниках. «Ж. общ. хим.» 19, в. 1,3 (1949).
5. Бирон Е. В. Явления вторичной периодичности. «Ж. Русск. физ.-хим. об-ва», часть химич., 47, 964 (1915).
6. Беркенгейм А. М. Z. Phys. Chem., A, 136, 231 (1928).
7. Капустинский А. Ф. Термохимия и строение атомов. М., Изд-во АН СССР, № 6, 568 (1948).
8. Шишкин В. П. К вопросу о соотношении между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д. И. Менделеева. «Ж. общ. хим.», 24, вып. 5, 745 (1954); О термохимической логарифмике. «Ж. физ. хим.», 31, вып. 6. 1414 (1957).
9. Klemm W., Westlinning H. Z. anorg. Chem., 245, No. 4, 365 (1941).
10. Hillebrandt J. H. J. Chem. Educ., 18, 291 (1941).
11. Балярев Д., Андреев С. Поширока правильность в периодичности системы. Годишник на Софийск. ун-те, природа — матем. фак., 1950, кн. 2 (химия), 46, стр. 159.
12. Hugus Z. Z. Possible use of 4f-orbitals in bonding: enhanced stability of higher oxidation states of 1, Te a. Sb. JACS, 74, 1076 (1952).
13. Lakatos B. Acta chimica. Acad. Sci. Hungar, 8, No. 1—3, 207—231 (1955).
14. Бергман А. Г., Бычкова Н. А. «Ж. общ. хим.», 25, № 6, 1041 (1955).
15. Шишкин В. П. ЖОХ, 23, вып. 6, 889 (1953).
16. Капустинский А. Ф. «Докл. АН СССР», 80, № 5, 755 (1951).

17. Щ у к а р е в С. А., В а с и л ь е в а И. В. «Вестн. ЛГУ», № 2, 115 (1953); А р и я С. М. и др. «Ж. общ. хим.», 27, 1131 (1957); Щ у к а р е в С. А., М а к а р е н я А. А. «Вопр истории естеств. и техники», вып. 13, 76 (1962).
18. W a b e r J. T., S t o m e r D. T. J. Chem. Phys., 42, 4116 — 4123 (1965).
19. Б р а т ц е в В. Ф. Таблицы атомных волновых функций. Л.—М., «Наука», 1966, стр. 192.
20. М е н д е л е е в Д. И. Два лондонских чтения. Спб., 1889, стр. 46.
21. М е н д е л е е в Д. И. Основы химии. 5 изд. Спб., 1885, стр. 463.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
И СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ
С. А. Щукарев

Введение

В знаменитом докладе в честь М. Фарадея [1, стр. 48], произнесенном в Лондоне в 1889 году, Д. И. Менделеев указал на то, что «в прежнее время в мире признавали два предмета, постоянно вызывавшие людское удивление и благоговение: нравственный закон внутри нас и звездное небо над нами». Далее он говорил, что, «вдумываясь в природу элементов и в периодический закон, следует сюда присовокупить третий предмет: природу элементарных индивидуумов — рядом фактов всюду выраженную, так как без них немыслимо само звездное небо и так как в атомах одновременно открываются и своеобразие индивидуальности, и беспредельная повторяемость особей, и подчиненность кажущегося произвола индивидуумов общему гармоническому порядку природы».

Нам хорошо известна основополагающая роль исследований И. Ньютона, открывшего закон всемирного тяготения, развившего теорию непрерывных функций и динамических законов классической механики, осветивших математическую стройность движения планет Солнечной системы. Признавая великое значение механики, Менделеев, однако, писал: «Химия, по моему убеждению, должна занять в естествознании место рядом с механикой» [1, стр. 51].

«Для этой последней вещь есть Система весомых точек, почти чуждых индивидуальности и лишь состоящих в известном подвижном равновесии. Для химии же это целый живой мир с бесконечным разнообразием индивидуальностей как в самих элементах, так и в их сочетаниях».

«Изучая общее однообразие с механической точки зрения, я думаю, что высшей точки в познании природы нельзя достигнуть, не принимая во внимание индивидуального, в котором химия отыскивает общие законы».

Создавая периодическую таблицу химических элементов, Менделеев совершил подвиг, равный тому, который

принадлежит И. Ньютону, так как таблица эта составила основу современной химии.

Сопоставляя и сравнивая химию с механикой, Менделеев высказал еще и следующие важные положения [1, стр. 51]: «Единое и общее, как время и пространство, как сила и движение, изменяются последовательно, допускают интерполяцию, являя все промежуточные фазы».

«Множественное, индивидуальное, как мы сами, как простые тела химии, как члены своеобразной периодической функции элементов, как дальтоновские кратные отношения, характеризуются другим способом: в нем везде видны — при связующем общем — свои скачки, разрывы сплошности, точки, исчезающие от анализа бесконечно малых, отсутствие промежутков. Химия нашла ответы на вопросы о причине множества, и она, держась понятия о многих элементах, подчиненных дисциплине общих законов, указывает выход из индийского исчезания во всеобщем, дает свое место индивидуальному. Это место индивидуальности притом столь ограничено охватывающим, всеильно-всеобщим, что составляет не более как точку опоры для того, чтобы понять множество в единстве».

Анализ работ Менделеева показывает, что под невидимыми нашему глазу химическими атомами он понимал не просто массивные шарики классической механики, но частицы, наделенные целым сонмом специфических, индивидуальных свойств; частицы, способные находиться в разных состояниях (возбуждение, ионизация, поляризация),двигающиеся и взаимодействующие особыми силами друг с другом не только при соударении, но и на больших расстояниях (современная наука, как известно, утверждает существование таких взаимодействий на расстояниях в сотни ангстрем), причем законы силовых взаимодействий не подчиняются одной и той же формуле на различных расстояниях (как это имеет место для тяготения), но формулы эти сами сильно зависят от расстояния. В этих предчувствиях Менделеева нельзя не видеть мучительного ожидания новой, как он выражался, «химической механики» (квантовой механики), оригинальных по своему содержанию теорий атома и химических связей, особых учений о своеобразии атомных взаимодействий на расстоянии, специфических теорий упругих и неупругих столкновений, а также элементарных процессов и т. д.

Во всех этих рассуждениях характерно подчеркнутое Менделеевым различие скачкообразных переходов от одного элемента к другому, от соединения к соединению, от состояния к состоянию; отсюда следует невозможность математической обработки большей части экспериментального материала химии с помощью теории непрерывных функций и необходимость особых методов — теории чисел и множеств, линейной алгебры, матричного исчисления и теории групп. Самая форма таблицы элементов напоминает матрицу с ее строками и столбцами и этим свидетельствует о направлении мыслей ее автора.

Подтверждением предчувствий Менделеева является и введение современной наукой представлений о квантах энергии, квантовых числах, о собственных прерывных значениях характеристических функций, определяющих состояния атомов и молекул.

Очень существенным исходным пунктом химического мировоззрения Менделеева было утверждение великого самостоятельного значения индивидуальности в химии.

На путях выяснения характерных черт этой проблемы очень большую роль, конечно, играло открытие электрона и его значение в химии, т. е. своеобразное возвращение к теории флогистона — некоего общего материального начала, присущего всем атомам и играющего решающую роль при реакциях, в частности при восстановлении и окислении.

В химии действуют самые общие принципы и кроме них, конечно, обычные общие законы, подчиненные этим принципам; затем большое значение имеют законы селективные, действующие лишь в известных областях природных явлений, и, наконец, законы специфические и индивидуальные, которым подвластны лишь небольшие группы веществ или даже одно определенное химическое соединение, одно-единственное индивидуальное для этого соединения явление и т. п.

Причины существования индивидуальных проявлений до сих пор далеко не всегда ясны, но иногда о них можно кое-что сказать. Так, например, индивидуальность может проявляться при одновременном действии на данный объект многих самостоятельных законов или правил, своеобразно налагающихся друг на друга в своих проявлениях. Разобраться в сложном клубке возможностей часто очень трудно, и результат может показаться даже случайным. Для пояснения рассмотрим вопрос об энер-

гии образования двухатомных гомонуклеарных газообразных молекул элементов главных подгрупп системы Менделеева. Нанесем соответствующие экспериментальные значения на рис. 1.

Рассматривая рис. 1, легко заметить, что отвечающие последовательным периодам системы ряды точек, условно объединяемых непрерывными линиями, лежат одни над другими так, что повышение номера периода уменьшает энергию образования. Это обстоятельство является результатом действия одного из нескольких одновременно действующих законов, а именно зависит от влияния внутреннего параметра: увеличивающегося числа слоев внутренних электронов, отталкивающих внешние электроны, увеличивающих вследствие этого длину связи и одновременно ослабляющих ее прочность.

Тот факт, что каждая периодная линия составлена из левой ветви, опускающейся вниз, и правой, идущей кверху, зависит от другого закона, связанного с недостатком и избытком электронов, т. е. опять с внутренним параметром. Пока внешних молекулярных электронов мало, например в молекулах Li_2 , B_2 , C_2 , образование прочной тройной связи как в N_2 невозможно просто из-за недостатка связующих электронов. Недостаток этот постепенно уменьшается и линия идет от Li_2 к N_2 вниз, т. е. связь упрочняется. После N_2 в молекулах O_2 и F_2 имеется уже избыток электронов и заселяются антисвязевые орбиты—связи разупрочняются.

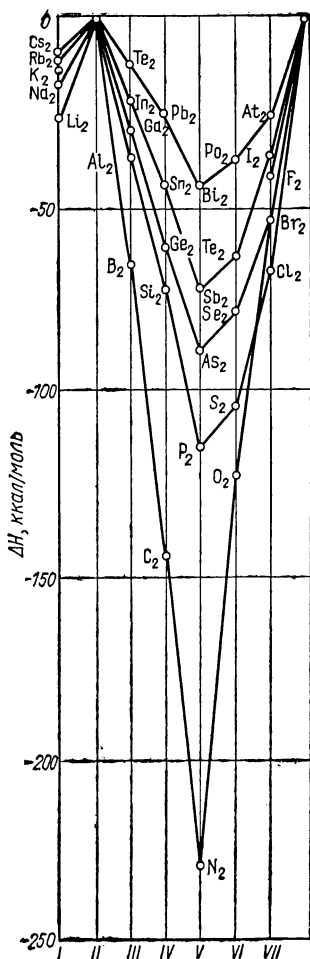


Рис. 1. Энергии образования гомонуклеарных молекул из атомов.

Особое положение точки для молекулы Be_2 (и для ее гомологов), неустойчивой в нормальном состоянии, зависит от третьего закона, требующего возбуждения нуль-валентного нейтрального атома бериллия, не имеющего непарных электронов (внутренний параметр). Плавность хода линий в левой и правой частях графика зависит от четвертого «закона четности»; действительно, общее число электронов во всех рассматриваемых молекулах четное (внутренний параметр), т. е. нет чередования четности и нечетности, которое привело бы к нарушению плавности.

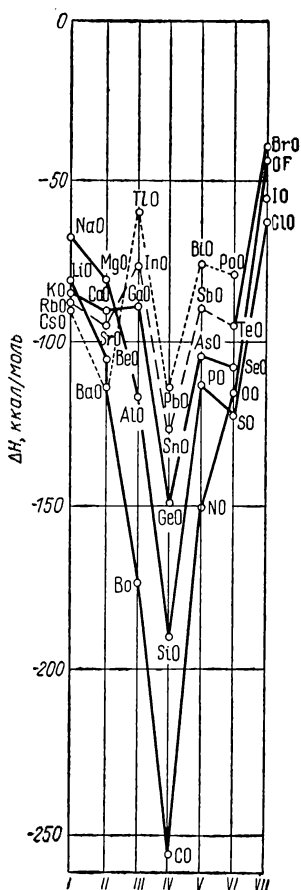


Рис. 2. Энергии образования из атомов двухатомных молекул окислов.

На этом примере видно, что, не говоря уже об общих законах квантовой механики, целый ряд селективных законов, связанных с внутренними параметрами, принимает одновременно участие в определении значения индивидуальной характеристики — энергии образования определенной молекулы.

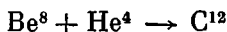
Если обратиться к гетеронуклеарным молекулам, то, как это видно на рис. 2, начинает действовать еще чередование молекул с четным и нечетным числом электронов.

В случае окислов элементов III и V групп молекулы, обладающие нечетным числом электронов, ослаблены в своих связях по соображениям симметрии.

Примером индивидуального закона, на первый взгляд, настолько частного, что явление, ему подчиняющееся, не следовало бы серьезно выделять из рубрики «случайных» событий, служит теоретическое обоснование процесса образования возбужденного ядра C^{12} из Be^8 и He^4 . Известно, что при столкновениях ядер гелия на звезд-

дах образуется весьма нестойкое ядро Be^8 , период существования которого настолько невелик (около 10^{-16} сек), что ядро это до своего распада в очень редких случаях успеет столкнуться с He^4 и дать начало образованию ядра C^{12} .

Процесс



имел бы совсем ничтожно малую вероятность, если бы «случайно» один из возбужденных уровней ядра C^{12} не лежал лишь немного выше уровня суммы энергий $\text{Be}^8 + \text{H}^4$.

Если бы такого совпадения не было, образования и накопления заметных количеств C^{12} не происходило бы совсем, и мир был бы лишен не только углерода, но и всех остальных элементов, имеющих массы больше, чем C^{12} : дело в том, что тяжелые элементы являются продуктом конденсации нуклонов на первозданном C^{12} . В отсутствие процесса накопления C^{12} существовал бы гелиоводородный мир, а всего многообразия элементов с периодической системой, его характеризующей, не было бы, отсутствовали бы в мире органические соединения и жизнь.

Случайное совпадение в величинах энергии трех независимых друг от друга по своей природе ядер — He^4 , Be^8 и C^{12} — возвысилось в своем значении до рождения системы элементов и появления периодического закона, которому подчинилось мировоззрение*.

Тезис о роли «случая» в возникновении существенных индивидуальных проявлений очень важен для химии с ее громадным набором соединений и реакций, подчиняющихся общим и селективным законам, но в то же время склонным к запутанным ситуациям. Тема о значении индивидуальности в химии, так настойчиво проводимая Менделеевым, мало разработана до сих пор. Достаточно вспомнить, однако, о скачкообразно отличающихся друг от друга по своим индивидуальным свойствам фундаментальных частицах материи, о разнообразии атомных ядер, о наборе элементов и их химических соединений, о многообразии возбужденных состояний молекул, об удивительном своеобразии химических реакций — и нам станет понятным грандиозное величие мира индивидуальностей даже среди явлений мертвой природы.

Проблема систематизации индивидуальных вещественных объектов природы представляет собою несомненно

* Подробнее об этом можно прочесть в книге [2].

самостоятельную область науки, которую, однако, как говорил Менделеев, необходимо изучать в рамках глубокого проникновения в общие законы мироздания.

После того как спектральным путем было установлено мировое значение химических элементов, открытых ранее на земле, химия завоевала значительное место в космологии; в текущем столетии химия приобрела почти приоритет и в умах многих физиков (в особенности «химических физиков»). Система элементов сделалась основой как химии, так и значительных разделов физики.

Менделеев придал системе математическую форму таблицы, как бы упорядоченного множества, напоминающего по своей внешности некую матрицу, в которой каждый элемент снабжен двумя индексами, номером периода или горизонтального ряда и номером группы или вертикального столбца. Для элементов главных подгрупп это можно изобразить, например, так:

							H ₁₇	He ₁₈
Li ₂₁	Be ₂₂	B ₂₃	C ₂₄	N ₂₅	O ₂₆	F ₂₇	Ne ₂₈	
Na ₃₁	Mg ₃₂	Al ₃₃	Si ₃₄	P ₃₅	S ₃₆	Cl ₃₇	Ar ₃₈	
K ₄₁	Ca ₄₂	Ga ₄₃	Ge ₄₄	As ₄₅	Se ₄₆	Br ₄₇	Kr ₄₈	
Rb ₅₁	Sr ₅₂	In ₅₃	Sn ₅₄	Sb ₅₅	Te ₅₆	I ₅₇	X ₅₈	
Cs ₆₁	Ba ₆₂	Tl ₆₃	Pb ₆₄	Bi ₆₅	Po ₆₆	At ₆₇	Em ₆₈	
Fr ₇₁	Ra ₇₂							

Множество, элементы которого сами являются множествами, называют системой: с этой точки зрения таблица Менделеева и носит по праву наименование системы.

Квантовая механика выражает множество состояний определенного элемента и переходов между ними также матрицей — например, для кремния:

$$\text{Si} \begin{bmatrix} \boxed{11} & 12 & 13 & 14 & 1 \\ 21 & \boxed{22} & 23 & 24 & 2 \\ 31 & 32 & \boxed{33} & 34 & 3 \\ 41 & 42 & 43 & \boxed{44} & 4 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ n_1 & n_1 & n_3 & n_4 & n_n \end{bmatrix}.$$

Обведенные рамкой символы, лежащие на главной диагонали матрицы, отображают устойчивые состояния атома Si: основное 11 и возбужденные 22, 33 и т. д.

Остальные символы характеризуют вероятности перехода от одного состояния в другое: например, 13 отвечает возбуждению из первого состояния в третье, а 31 изображает обратный переход из третьего в первое, т. е. испускание светового кванта.

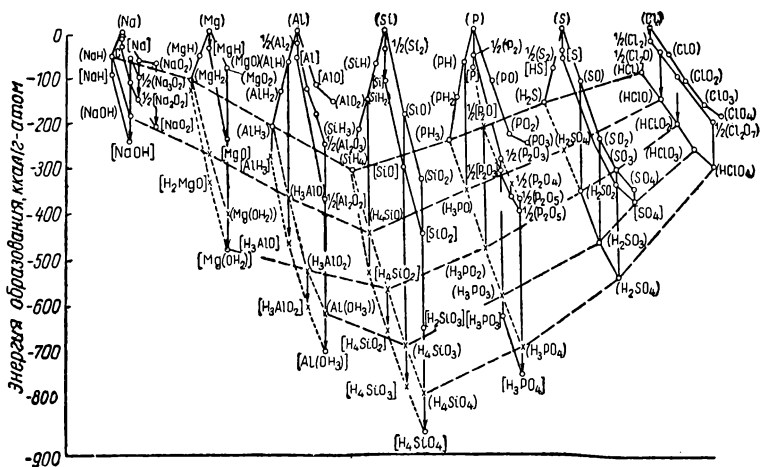


Рис. 3. Энергии образования из атомов простейших кислородных и водородных соединений элементов третьего периода системы:

х — предположительные величины; [] — конденсированные соединения; () — газообразное состояние.

Так как каждому элементу соответствует не только большое число состояний атома, но и целый набор изотопов, а также неисчислимое многообразие химических соединений (в различных их состояниях) ясно, что по сути дела мы имеем дело не с простой матрицей, но с тензором высокого и даже бесконечного порядка.

Для того чтобы хоть в слабой степени отобразить всю сложность каждой точки бесконечномерной фигуры, характеризующей все физические и химические свойства элементов, даем на плоскости график пучков разрывных функций для теплот образования простейших кислородных и водородных соединений элементов III периода системы (рис. 3).

Рассматривая график энергий образования газообразных молекул из свободных атомов, мы видим, что в нем отражена некая стройность непознанного еще наукой до конца математического закона, составляющего, конечно, малую долю тех разделов бесконечномерного функционального анализа, которые увенчают в далеком будущем теорию системы элементов.

Как известно, матрицу можно считать единым числом и обозначить ее одним сокращенным символом. Для системы элементов можно принять за символ букву M , как бы подчеркивая ее наименование — «менделеевское множество». Этому множеству обычно приписывают периодичность 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32, что отвечает длинам периодов для нейтральных атомов элементов в основном их состоянии.

Если перейти в мир высокотемпературной плазмы, где все атомы в той или иной мере ионизованы, можно заметить, что длины периодов в системе меняются.

Сначала мы получаем последовательность 2, 8, 18, 18, 32, 32, а при более высоких потенциалах 2, 8, 18, 32, 32. Таким образом, можно приписать системе элементов уже не один символ M , но некий набор M' , M'' , M''' , ...

Горизонтальные строки и вертикальные столбцы таблицы Д. И. Менделеева в свете электронного учения

Система элементов как математическое отражение химической идеи о качественном составе вещества не только дает наглядное, упорядоченное представление о наборе мировых стихий, но и сама по себе является весьма важным объектом изучения, а также источником многочисленных, глубоких интуиций, позволяющих ставить новые проблемы в науке и разрешать их как в свете теории протонно-нейтронных атомных и молекулярных оболочек. Оставляя в стороне ядерную химию, мы в настоящей статье обратимся исключительно к проблемам химической электроники, к которой сводятся многие характеристики элементов и их соединений.

Остановимся на привычных для химиков сопоставлениях элементов по вертикальным столбцам и горизонтальным строкам таблицы и начнем изучение их индивидуальности в аспектах сходства и различия.

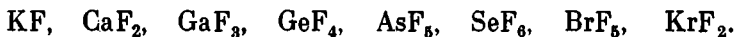
Самая простая количественная характеристика элементов может быть дана на основании алгебраических фор-

мул их простейших бинарных соединений, скачкообразно изменяющихся при движении по строке системы и сохраняющих постоянство в вертикальном столбце. В свете электронной теории вопрос этот ясен и опирается в своей трактовке на число электронов во внешнем слое оболочки атомов.

Заряд ядра в строке элементов растет скачкообразно, а вместе с тем нарастает и число внешних электронов атома — от одного до восьми (рассматриваем для простоты только элементы главных подгрупп). В зависимости от этого формулы, например, фторидов изменяются по определенным правилам. Лучше всего выражена суть дела в пятом периоде системы, где мы имеем ряд насыщенных или предельных фторидов:

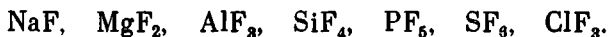


т. е. так называемая валентность элементов в ряде $\text{R}-\text{F}$ растет от 1 до 7 и падает затем до 6 у ксенона. Валентность явно стремится быть равной числу внешних электронов. В четвертом периоде формулы фторидов следующие:



Бром и криптон не выдерживает полного насыщения до BrF_7 и KrF_8 .

В третьем периоде характерны фториды:



Наконец, во втором:



Здесь уже, начиная с азота, идет падение числа атомов фтора, насыщающих молекулу.

Таким образом, полное химическое насыщение достигается не всегда (в известной степени по термодинамическим соображениям), но общая тенденция следовать за числом внешних электронов как за причиной, определяющей формулу соединений, ясна.

Широко известное стремление Ne и Ar к химической инертности объясняется законченностью внешней электронной оболочки их атомов, т. е. заполненностью ее до 8 электронов*.

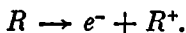
Та же причина (стремление к заполнению оболочки), которую обычно называют насыщением, влечет за собою

* В атомах Kr и Xe существуют незаполненные d -оболочки, лежащие сверх законченных октетов.

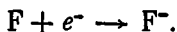
и обычное равенство валентности числу внешних электронов атома, т. е. номеру группы. Каждый атом F, содержащий 7 внешних электронов, требует для своего насыщения добавки одного электрона. В результате атом Li со своим единственным внешним электроном может насытить один атом фтора, атом Be насыщает уже два атома фтора, т. е. образует BeF_2 . Атом бора насыщает три атома фтора, атом C — уже четыре. Иод своими семью внешними электронами насыщает 7 атомов фтора и образует IF_7 .

Тот факт, что N и O, например, не образуют NF_6 и OF_6 , а P и S дают PF_5 и SF_6 , является уже не общей характеристикой всех горизонтальных строк, но специфической особенностью именно второго периода, атомы которого требуют больших затрат энергии на возбуждение высоких валентностей.

Рост ядерного заряда влечет за собою не только увеличение числа валентных электронов, что влияет, как уже сказано, на формулы химических соединений. Возрастает и работа отрыва электрона от нейтрального атома, т. е. увеличивается первый ионизационный потенциал, характеризующий переход к катионному состоянию:



В результате в начале ряда стоят металлы, например Li и Be, т. е. катиногены, легко отдающие внешние электроны, а в конце O и F, с большой силой удерживающие свои электроны и даже стремящиеся дополнить свою внешнюю оболочку до 8 электронов, т. е. являющиеся аниогенами



Особенно большим ионизационным потенциалом в ряду обладает неон, имеющий в своем атоме законченную, насыщенную оболочку, а потому не проявляющий и сродства к электрону.

Так как каждому элементу второй строки системы отвечает стоящий под ним вертикальный столбец элементов, дающих соединения сходных формул, т. е. принадлежащих к той же группе, что и исходный их прототип второго периода, принято говорить о ряде Li—Ne как о ряде типических элементов. Согласно сходству формул насыщенных соединений в столбце элементов, делают обобщения и говорят о типичных «формах», например, в случае молекул, содержащих водород (табл. 1).

Формы и формулы молекул, содержащих водород

Группы	IV	V	VI	VII
Формы Формулы	RH_4 CH_4 SiH_4 GeH_4 SnH_4 PbH_4	RH_3 NH_3 PH_3 AsH_3 SbH_3 BiH_3	RH_2 OH_2 SH_2 SeH_2 TeH_2 PoH_2	RH FH ClH BrH IH AtH

Итак, в горизонтальной строке II периода имеется различие элементов по формам соединений (зависимость от числа внешних электронов атома) и различие по ионизационным потенциалам атомов (зависимость от энергии связи внешнего электрона с атомом).

Имеется между ними и сходство, зависящее, как будет подробнее сказано в дальнейшем тексте, не только от электронных причин (присутствие только одного двух-электронного внутреннего слоя, что укорачивает и упрочняет химические связи; присутствие только *s*- и *p*-электронных состояний в нормальных атомах и их соединениях и связанная с этим тетраэдрическая симметрия молекул), но и от небольших значений ядерных зарядов и масс.

Элементы, стоящие в одном и том же вертикальном столбце системы, можно сравнивать друг с другом также по признакам и сходства, и различия.

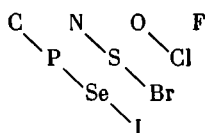
По сходству числа внешних электронов в атомах элементы столбца можно называть гомологами. Такое сходство можно назвать до известной степени формальным, так как следствием его является лишь совпадение формул химических соединений. Элементы-гомологи могут в то же время не быть функциональными аналогами. Действительно, гомологи C, Si, Ge, Sn, Pb, имея сходные формулы окислов, гидридов, галоидов и т. д., отличаются по своему поведению не только количественно, но и качественно: C и Si, например, как простые тела-неметаллы, а их окислы — кислотообразователи; Sn и Pb — металлы и образуют основные или амфотерные окислы.

Различие между элементами одного и того же столбца системы зависит от уменьшения ионизационных потенциалов атомов, что влечет за собою усиление проявлений

металлических и основных свойств; такой ход изменения потенциалов объясняется возрастанием числа внутренних электронных слоев.

Кроме того, существует и ряд других причин, обуславливающих принципиальное несходство элементов одной и той же группы; таковыми являются увеличение ядерных зарядов и масс, а также постепенное вхождение *d*- и *f*-электронных состояний в характеристики конфигураций атомных электронов. Подробнее о характеристиках строк и столбцов системы будет сказано в дальнейшем изложении.

Поиски серий элементов, являющихся функциональными аналогами, приводят нас к рассмотрению диагональных разрезов таблицы, на которых располагаются наборы атомов, имеющих близкие по величине ионизационные потенциалы, а в связи с этим и сходные окислительно-восстановительные способности. Причиной именно диагонального расположения таких серий:



служит то, что ионизационные потенциалы растут в строках слева направо, а в столбцах снизу вверх в результате наибольший потенциал будет у F, затем идет пара O и Cl с несколько меньшими потенциалами, затем N, S, Br и т. д. Так как делокализация и даже частичные сдвиги и миграции электронов в молекулах и кристаллах играют очень большую роль во многих химических и биохимических явлениях, изучение диагоналей таблицы Менделеева, конечно, очень важно.

В качестве первой характеристики диагоналей приводим табл. 2.

Мы видим, что от потенциала 17,4 эв, характеризующего фтор, значения энергий связи электрона в атомах падают постепенно к Fг до 4,0 эв. Падение это можно изобразить плавной кривой.

Первые три диагонали, идущие после углового элемента F, содержат элементы окислители и кислотообразователи, дающие простые тела, чаще являющиеся диэлектриками, углерод чаще играет роль восстановителя.

Средние значения ионизационных потенциалов атомов на диагональных сечениях системы, эв

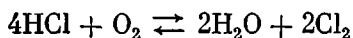
Общие характеристики диагоналей	Номер диагонали	Элементы																Среднее значение	
Окислители, кислото- образователи, диэлек- трики, углерод, чаще восстановитель	1													F				17,4	
	2												N		S		Br	13,3	
	3												C		P		Se	12,2	
	4												B		Si		As	10,5	
Амфотерные восстано- вители, появляются полупроводники	5												Be		Al		Ge	8,9	
	6												Mg		Ga		Sn	8,4	
Базогены, восстано- вители, металлы	7												Li				Bi	6,7	
	8												Na		Ca		In	(EkPo)	6,1
	9												K		Sr		Tl	(EkBi)	5,4
	10													Rb		Ba		Ac	5,4
																			4,7
																			4,6
																		4,0	

Диагонали 4 и 5 отвечают элементам с амфотерными свойствами и восстановителям; среди них имеется ряд полупроводников.

Диагонали 6, 7, 8, 9 и 10 содержат восстановители, базогены и металлы.

Сочетание элементов, лежащих на далеких друг от друга диагоналях, интересно трактуется в свете учения о полярности молекулярных связей и ионных кристаллических структур. Такова, например, большая серия F, S, As, Sn, Tl, Ra, где RaF_2 — ионная в твердом состоянии соль, а SF_6 — газ с типично ковалентными связями.

Сходство окислительно-восстановительных свойств элементов одной и той же диагонали можно иллюстрировать на примере O и Cl, которые в реакции Дикона



проявляют конкуренцию O_2 и Cl_2 как окислителей, близких по своему действию, а также конкуренцию H_2O и HCl как восстановителей, также сравнимых по своей способности восстанавливать. Таким образом, H_2O и HCl — вещества с различными формулами, т. е. не гомологичные, функционально сходны друг с другом как аналоги.

Подводя итог сказанному, мы видим, что различные разрезы таблицы характеризуются поведением внешних электронов.

В свете учения Менделеева о типизации, т. е. при сравнении последовательности столбцов системы или при сравнении элементов одной и той же строки, речь идет о скачкообразном нарастании числа внешних электронов и изменении формул насыщенных нейтральных молекул, а также о попеременном расположении элементов с четным и нечетным числом электронов в нейтральных атомах.

Обращая свое внимание на последовательность строк системы, мы встречаемся со структурной проблемой роста координационных чисел; роста, зависящего от изменения симметрии молекул; последняя, в свою очередь, определяется последовательным вхождением *s*-, *p*-, *d*- и *f*-состояний в набор квантовых чисел, характеризующий внешние электроны. Обстоятельство это имеет большое значение для учения о молекулярных структурах.

Изучая диагонали системы, мы находим функциональные аналогии, зависящие от значений ионизационных ра-

бот отрыва электронов от атомов, а также от энергий электронных возбуждений.

Остановившись пока на этой далеко не полной квантовоэлектронной характеристике различного типа разрезов таблицы Менделеева, перейдем теперь к более подробному изучению строк элементов II периода.

Для типического (по терминологии Менделеева) ряда Li ... Не характерно понятие «недостаточности» числа электронов в атомах начала строки и «избытка» их в конце ее, что влияет на свойства как атомов, так и молекул.

В случае атомов с недостатком электронов (Li, Be, B, C) заселенными оказываются не все орбиталы внешнего слоя: в нормальной конфигурации атома азота $N1s^22s^2p^3$ используются хотя бы частично все орбиталы; за азотом следует кислород — $O1s^22s^2p^4$, в котором образуется уже орбитальная пара p -электронов; из-за взаимного отталкивания электронов внутри этой пары ионизационный потенциал атома O уменьшается по сравнению с атомом N.

Недостаток электронов сказывается на образовании, например, таких анионов элементов III периода, как AlF_6^{3-} , SiF_6^{2-} и PF_6^{-} .

Ясно, что нейтральный атом алюминия, содержащий 3 внешних электрона, может дать насыщенную молекулу AlF_3 ; для того чтобы образовать октаэдрическую структуру с шестью атомами фтора, у атома Al не хватает трех электронов. Если этот недостаток дополнить извне, получаем устойчивый анион AlF_6^{3-} . В случае Si не хватает двух электронов для образования октаэдра из шести атомов фтора, поэтому получается анион SiF_6^{2-} . Наконец, у атома P не хватает одного электрона, а потому легко образуется анион PF_6^{-} . Платина, у атомов которой не хватает двух электронов до законченной оболочки, типичной для ртути, легко дает $PtCl_6^{2-}$; иридий по причине недостатка трех электронов (по сравнению с ртутью) образует $IrCl_6^{3-}$. Во всех случаях стремление к высокосимметричным октаэдрическим структурам, приводит к восполнению недостатка электронов и получаются комплексные анионы.

Атом алюминия не может образовать ион Al^{3+} , так как 6 внешних электронов сильно отталкиваются друг от друга; свободный атом Al даже один лишний электрон присоединяет к себе с выделением лишь около 12 ккал (в расчете на 1g-атом Al). Между тем если, добавив к Al три электрона, рассеять их (диссипировать) по шести σ -свя-

ням и шести лигандным атомам F, прочный октаэдр образуется. Образование октаэдрических анионов можно иллюстрировать энергетической диаграммой (рис. 4).

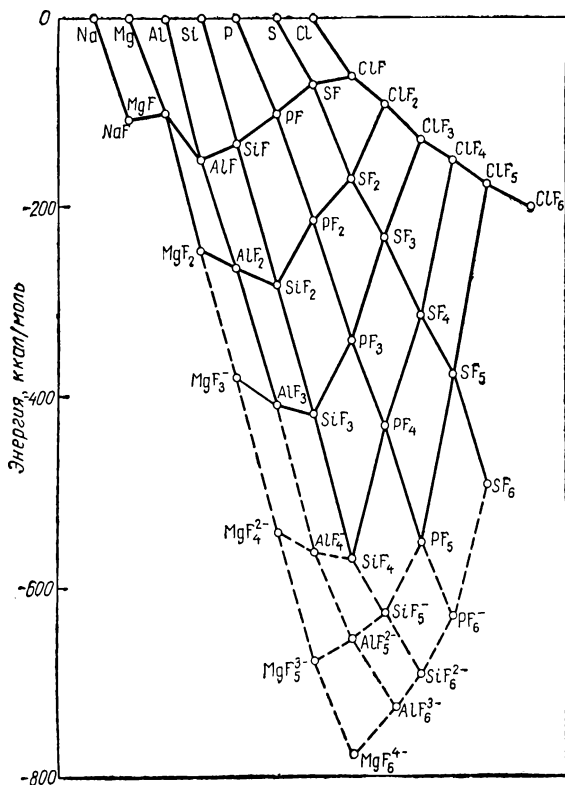
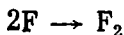


Рис. 4. Энергетическая диаграмма образования молекул фторидов и их комплексных анионов из атомов и добавочных электронов.

Особенно важным следует считать проявление электронной избыточности при образовании таких гомонуклеарных молекул, как F₂ или O₂. Так как при реакции



встречаются два атома, богатых внешними электронами; при образовании единой общей молекулярной оболочки неизбежно возникает избыток электронов; 14 электронов

не могут из-за взаимного отталкивания и запрета Паули поместить значительные доли своей плотности в связующий ядра участок межъядерного пространства. Поэтому и возникает необходимость для π , электронов занять 4 антисвязевые позиции вне межъядерного промежутка. Из 12 внешних электронов молекулы O_2 только 2 электрона занимают невыгодный энергетически антисвязевой орбитал $2p\pi^*$; молекула N_2 с ее десятью внешними электронами не нуждается в орбитале $2p\pi^*$ и оказывается поэтому исключительно прочной.

Известно, что Полинг считал возможным, найдя среднее арифметическое из энергий одиночных связей в молекулах H_2 и F_2

$$\frac{104 + 40}{2} = 72 \text{ ккал}$$

и вычтя полученное значение из экспериментальной величины энергии связи в HF

$$140 - 72 = 68 \text{ ккал},$$

характеризовать разность в 68 ккал как результат упрочнения связи из-за разности электроотрицательностей атомов H и F ; эта величина, в свою очередь, по его мнению, давала некоторые сведения о доле ионной составляющей в связи $H-F$.

Между тем ясно, что упрочнение связи $H-F$ по сравнению с $F-F$ зависит в значительной степени от других причин; главной из них надо полагать исчезновение заселения антисвязевых орбиталей, которые, растягивая связи, ослабляли ее в молекуле F_2 по сравнению с HF , в которой антисвязевые электроны $2p\pi^*$ не существует.

Понятие об электроотрицательности, развивавшееся такими корифеями науки, как Полинг, Мулликен и др., является несомненно ценным для понимания дипольных электрических моментов и ряда других важных проблем, но вычислять с их помощью энергии связи так, как это делал Полинг, дело очень рискованное, тем более, что обычно получается результат, не отвечающий опыту, и приходится для исправления положения пользоваться еще добавочными произвольными допущениями — например, о том, что получаемую разницу следует целиком относить за счет кратности связей и т. п. Проверить это утверждение уже совсем невозможно, и получается путаница.

Опасно и само предложение о том, что энергия одиночной связи молекулы F_2 каким-то образом может сохранить свое количественное влияние на энергию ковалентной доли в связи $H-F$; при переходе от F_2 к HF первоначальная связь атомов фтора резко меняется, так как исчезают антисвязевые электроны, которые делали связь ослабленной.

Легко прийти к заключению, что искание истины в проблеме об энергиях связи в двухатомных молекулах через какое-то наследство, передаваемое гетеронуклеарной молекуле связями, фигурировавшими в двух соответствующих гомонуклеарных молекулах, и исправляемое соображениями о влиянии доли ионности, а также о кратности связи, приводит к заблуждению или во всяком случае, к очень неясным результатам, из противоречий которых все же стараются выйти с помощью произвольных поправок и дополнительных допущений.

Несомненно, что при образовании двухатомных газобразных молекул с использованием элементов одного и того же ряда периодической системы, например



или



видно увеличение ΔH -образования (из свободных атомов), зависящее от большей или меньшей удаленности партнеров молекулы друг от друга в ряду. По Полингу, это стояло бы в связи с изменением в разности электроотрицательностей, но гораздо естественнее полагать, что прежде всего будет играть роль увеличение в молекуле числа антисвязевых электронов (табл. 3) или увеличение недостатка электронов (табл. 4).

Таблица 3

Избыток антисвязевых электронов и энергия образования фторидов

Молекулы	Общее число внешних электронов	Избыток антисвязевых электронов	ΔH -образования, ккал/моль
BF	10	0	181
CF	11	1	138
NF	12	2	72
OF	13	3	44
FF	14	4	40

Недостаток электронов и энергия образования соединений лития

Молекулы	Общее число	Недостаток	ΔH -образования, ккал/моль
LiF	8	2	137
LiO	7	3	84
LiN	6	4	50
Li ₂	2	8	26

Для углубления развиваемого тезиса сопоставим друг с другом энергии связи в гомонуклеарных двухатомных молекулах главных подгрупп (табл. 5).

Таблица 5

Энергия образования газообразных молекул из атомов

Молекулы	ΔH , ккал/моль	Молекулы	ΔH , ккал/моль
Li ₂	26	Na ₂	17
Be ₂	0	Mg ₂	0
B ₂	66	Al ₂	39
C ₂	144	Si ₂	74
N ₂	228	P ₂	114
O ₂	118	S ₂	101
F ₂	40	Cl ₂	58
Ne ₂	0	Ar ₂	0

Подводя итог, можно сказать, что десятиэлектронная внешняя молекулярная оболочка в молекулах N₂, P₂ .. является как бы особенно насыщенной, наиболее прочной; при недостатке или избытке внешних электронов по сравнению с десятком прочность молекул уменьшается.

Еще нагляднее можно проиллюстрировать тезис о значении недостатка или избытка электронов, если кроме нейтральных молекул привлечь к рассмотрению ионизованные частицы (рис. 5).

Молекулы H₂⁻, He₂⁻, Be₂⁻, Be₂⁻, Ne₂⁻, Ne₂ в возбужденных состояниях не имеют минимума энергии, а потому в устойчивом состоянии не образуются.

Отметим, однако, что, по последним данным, нейтральная молекула He₂^{*} может все же существовать в возбуж-

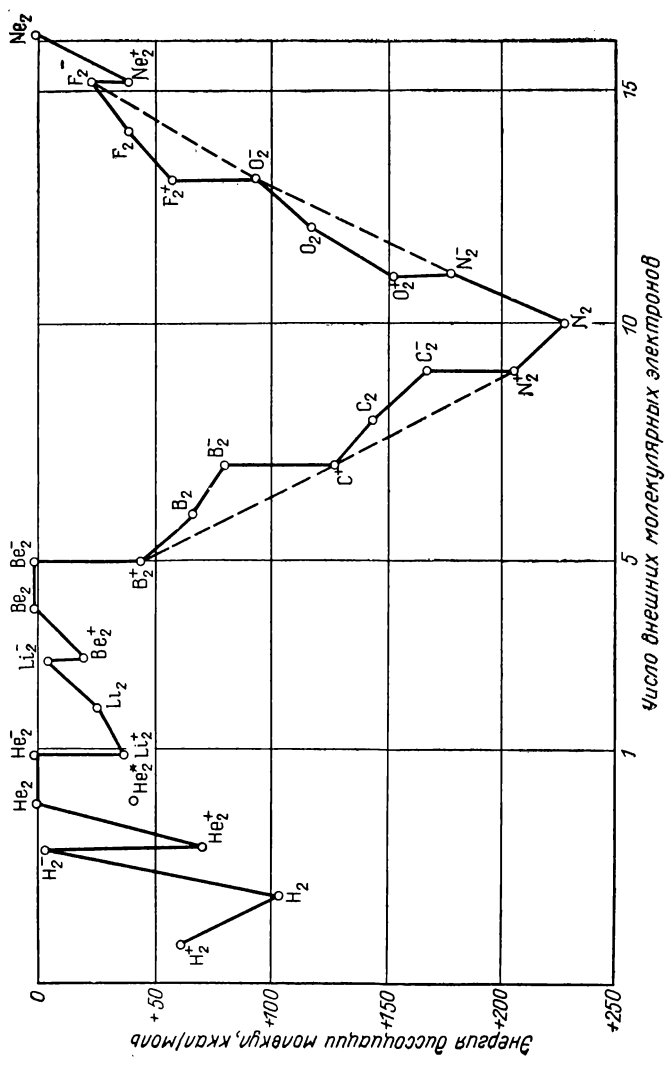


Рис. 5. Энергии диссоциации молекул (нейтральных и заряженных) для элементов I и II периодов системы.

денном состоянии и даже молекула He_2 в основном состоянии требует, по-видимому, для своего разрыва около 0,01 ккал/моль. Молекула $\text{He}_2^*\Sigma^+$ и требует для своей диссоциации на атомы $\text{He } 1s^2$ и $\text{He } 1s2s$ от 37 до 39 ккал, т. е. немногим менее, чем катионная молекула H_2^+ в ее основном состоянии. Молекула $\text{He}_2^+\Sigma^+$ и имеет равновесное расстояние между ядрами, равное 4,0 Å. Расстоянию 9,51 Å соответствует на потенциальной кривой максимум, лежащий на 3,5 ккал выше, чем уровень продуктов диссоциации молекулы, т. е. $\text{He} + \text{He}^*$.

При рассмотрении рис. 5 видно, что в случаях водорода и азота нейтральные молекулы прочнее, чем катионные или анионные. Очевидно, что это является следствием полноты набора электронов.

В молекуле H_2 молекулярный орбитал заселен двумя $1s$ -электронами, а в H_2^+ имеется всего один электрон, т. е. наблюдается недостаток; в молекуле H_2^- три электрона, т. е. налицо один избыточный антисвязевый электрон.

В молекуле N_2 имеем полный набор, т. е. в образовании связи участвуют шесть p -электронов (по 3 от каждого атома азота); в катионной молекуле N_2^+ из всего 5, а в анионной, т. е. N_2^- , имеется лишний, уже антисвязевый, электрон.

Левее азота на графике находятся молекулы C_2 и B_2 менее прочные, чем N_2 , из-за недостатка электронов, т. е., в сущности, из-за уменьшающейся кратности связи.

Правее азота лежат молекулы O_2 и F_2 , менее прочные, чем N_2 , из-за избытка электронов.

В случаях B_2 и C_2 переход к B_2^- и C_2^- сопровождается упрочнением, а переход к B_2^+ и C_2^+ ведет к уменьшению энергии диссоциации: причина все та же — выгодность заполнения добавочных связевых орбиталей и невыгодность потери связевых электронов.

У молекул O_2 и F_2 наблюдается иная картина: в этих богатых антисвязевыми электронами молекулах переход к O_2^- и F_2^- только наращивает заполнение антисвязевых орбиталей, а потому происходит разупрочнение; переходя к O_2^+ и F_2^+ , молекулы теряют по одному антисвязевому электрону, а потому получаются молекулы более прочные, чем O_2 и F_2 .

Пунктирная линия катионных молекул B_2^+ , C_2^+ , N_2^+ лежит ниже двух фестонов, обозначенных на рис. 5 сплош-

ными линиями; пунктирная линия N_2^- , O_2^- , F_2^- лежит также ниже фестонов из сплошных линий.

Изоэлектронные пары, например B_2^- и C_2^+ , C_2^- и N_2^+ , N_2^- и O_2^+ , O_2^- и F_2^+ , F_2^- и Ne_2^+ , отличаются неодинаковой энергией диссоциации принадлежащих им молекул, что зависит от различий в ядерных зарядах и межъядерных расстояниях.

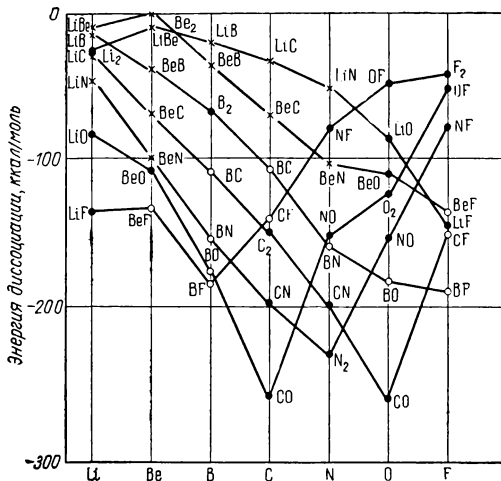


Рис. 6. Иллюстрация правила о достижении максимальной кратности и прочности связи в присутствии 10 внешних молекулярных электронов.

Разность энергий диссоциации изоэлектронных заряженных молекул заметно меньше по величине, чем разность для нейтральных молекул (неизоэлектронных, составленных теми же элементами). Так, для O_2 и F_2 разность равна 78 ккал, а для O_2^- и F_2^+ — всего 35 ккал; для N_2 и O_2 она равна 110 ккал, а для N_2^- и O_2^+ — только 25 ккал.

Правее N_2 (см. рис. 5) катионные изоэлектронные молекулы менее прочны, чем анионные, а левее N_2 — действует обратное правило.

Правило достижения максимальной кратности и прочности связи в присутствии набора из 10 внешних молекулярных электронов, действующее в случае двухатомных молекул, можно развить в приложении к большому кругу реальных комбинаций с помощью, например графика, представленного на рис. 6.

На рис. 6 точки отвечают соединениям, значения ΔH диссоциации которых определены были довольно точно до 1963 года и не подвергались с тех пор изменению; кроме того, 12 точек, обведенных кружками, недавно (после 1963 года) были, согласно новым экспериментальным дан-

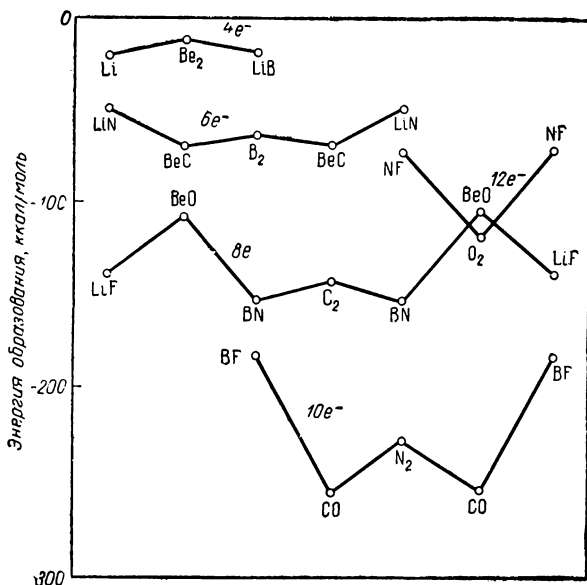


Рис. 7. Изoeлектронные линии для энергий образования молекул с четным числом электронов, характеризующие неприменимость правила Полинга.

ным, исправлены. Наконец, 15 крестиков соответствуют оценочным величинам, полученным с помощью экстраполяций. К счастью, к ним относятся случаи, которые не могут существенно повлиять на общую картину.

Положение максимального абсолютного значения постепенно смещается слева направо: для фторидов имеем его в III группе, т. е. для BF, для окислов в IV группе у CO, для нитридов в V группе у N₂, для карбидов в VI группе опять у CO, для боридов в VII группе у BF, т. е. тут уже получается монотонная линия.

Для бериллидов и литидов линии также монотонны, а потому ход их сравнительно легко экстраполировать; максимальные значения опять приходится на VII группу

для BeF и LiF. Таким образом, влияние недостатка и избытка электронов иллюстрируется очень легко.

Аналогичную картину получаем для двухатомных интеркомбинаций атомов элементов III периода; как и следует ожидать, подобные же графики получаются и для комбинаций атомов II и III периодов друг с другом.

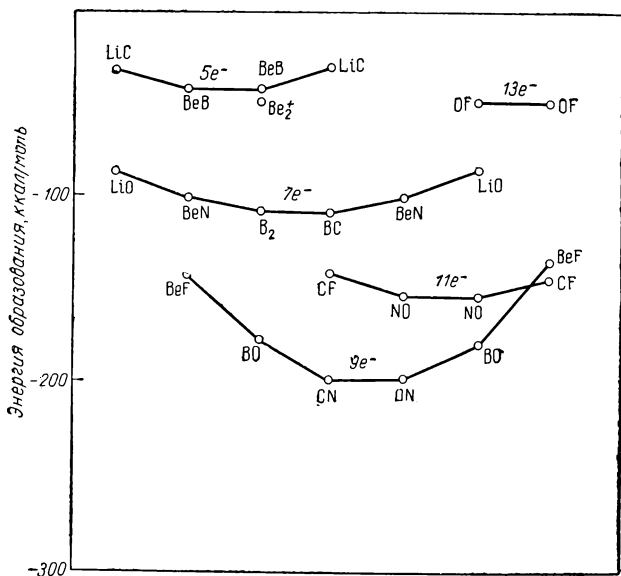


Рис. 8. Изоэлектронные линии для энергий образования молекул с нечетным числом электронов, характеризующие неприменимость правила Полинга.

Характер хода изученных линий зависит очень существенно от изменений в кратности связей; линии эти ауксоэлектронны, т. е. число электронов по их ходу растет и от молекул с недостатком электронов совершается переход к молекулам с заполненными связевыми орбиталями, и, наконец, к молекулам с избытком электронов.

Для сопоставления экспериментальных данных с приемом, рекомендованным Полингом, следует освободиться по возможности от изменений кратности и построить изоэлектронные линии, что и сделано нами (рис. 7, 8).

На рис. 7 нанесены линии, отвечающие 4, 6, 8, 10, и 12 электронам для молекул элементов II периода. По-

следовательность линий понятна; ниже всех лежит серия BF , CO , N_2 , т. е. точки десятиэлектронных молекул.

Какой-либо корреляции с теми результатами, которые можно было бы получить, исходя из представлений о явном влиянии разности электроотрицательностей, не видно. На самом деле:

а) последовательность N_2 , CO , BF , в которой все время присутствует тройная связь, а разность электроотрицательностей увеличивается, заканчивается молекулой BF , значительно менее прочной, чем N_2 ;

б) изoeлектронная серия точек для C_2 , BN , BeO , LiF также не идет по направлению, ожидаемому согласно увеличению разности электроотрицательности;

в) то же можно сказать о серии B_2 , BeC , LiN .

В свое время Полинг предположил, что, если бы не было изменений, зависящих от разности электроотрицательностей, одиночная связь в гетеронуклеарной молекуле HF имела бы энергию, близкую по величине к среднему арифметическому из энергий одиночных связей в гомонуклеарных F—F и H—H .

Полинг оставлял в стороне тот факт, что одиночная связь F—F зависит от поведения 14 электронов, заполняющих молекулярные орбиталы. В балансе связывающих (принимают участие 8 электронов) и ослабляющих связи (принимают участие 6 электронов) действий в остатке получается 40 ккал, приписываемых одиночной связи. В то же время связь H—H действительно одиночна.

В молекуле HF связь считается одиночной, но является балансом действия не двух, а восьми электронов; при этом ядро H^+ входит внутрь оболочки атома фтора.

В действительности из полного числа электронов, равного в HF десяти, одна пара (орбитал 1σ) принадлежит ядру фтора. Все десять электронов молекулы распределяются так, как представлено в табл. 6. Межъядерное расстояние в HF равно 0,9184 Å; в молекулах H_2 и F_2 эти расстояния 0,74 и 1,42 Å.

Вся эта сложность, чистая условность обозначения связей термином «одиночная», неравенство равновесных расстояний, совершенно отличные вклады энергий взаимного отталкивания электронов и многие другие обстоятельства делают неосновательной гипотезу о среднем арифметическом из неизменных энергий гомонуклеарных одиночных связей о единственном добавлении к нему при образовании одиночной гетеросвязи эффекта, зависящего от сдвига

Распределение электронов в молекуле HF

Орбиталы	Заселения	Характеристика
1σ	1,9e ⁻	Несвязевая уединенная пара
2σ	1,942e ⁻	Слегка связевая уединенная пара
3σ	2,159e ⁻	Связевой орбитал
1π _x } 1π _y }	3,999e ⁻	Уединенные пары, чуть-чуть принимающие участие в связи
	Всего 10,000e ⁻	

электронного межъядерного заряда в сторону ядра фтора.

Неубедителен и тот довод, что среднее арифметическое из энергий гомосвязей оказывается в подавляющем большинстве случаев меньшим по величине, чем энергия гетеросвязи, именно из-за сдвига межъядерной плотности.

Чаще всего оказывается, что увеличение прочности связи симбатно с замещением недостатка электронов (например, у Н или щелочных металлов) за счет партнера, более богатого ими, или зависит от перемены роли анти-связевых электронов (например, у галогенов, кислорода, серы), переходящих на связевые орбиталы.

Когда эти явления отсутствуют (например, в случае гидридов щелочных металлов), правило среднего арифметического перестает, как известно, действовать.

Остановимся еще немного подробнее на довольно хорошо уже теперь изученном примере молекул N₂, CO и BF. Первая из них гомонуклеарна, молекула CO составлена из атомов окаймляющих азот элементов в строке второго периода. Молекула BF составлена из элементов, окаймляющих С и О; при этом уже несомненно, что F гораздо более электроотрицателен, чем В. Молекулы изо-электронны, и во всех трех случаях принимается присутствие тройной связи; поэтому проверка критерия Полинга может быть произведена с большим основанием, чем в случае HF, F₂ и H₂.

Легко убедиться, однако, что проблема энергии связи и в случае ряда N₂, CO, BF не так уж проста. Действительно, межъядерное расстояние и разность сродства к электрону нарастают монотонно, а энергия диссоциации проходит через максимум (табл. 7).

Межъядерное расстояние, разность сродства к электрону и энергия диссоциации молекул N_2 , CO и BF

Свойство	N_2	CO	BF
r_e	1,09Å	1,13	1,26
$\Delta E, \text{ эв}$	0	0,35	3,12
$\Delta H, \text{ ккал/моль}$	228	256	181

Разность сродства к электрону для В и F в 10 раз больше, чем для С и О, а энергия диссоциации уменьшилась на 75 ккал. Что касается сдвига электронной плотности, то в случае CO он происходит в одних орбиталях от С к О, а в других в обратном направлении, причем в балансе отрицательный полюс диполя лежит не около ядра О, но ближе к С.

Как показало исследование, в молекулах N_2 , CO и BF электроны связевого $2s\sigma$ и антисвязевого $2s\sigma^*$ орбиталей примерно балансируют друг друга; связь осуществляется двумя парами электронов на орбиталях $2p_{\pi_x}$ и $2p_{\pi_y}$ и парой электронов на орбитале $2p\sigma$.

Несмотря на увеличение межъядерного расстояния, энергетический уровень электронов $2p_{\pi_x}$ и $2p_{\pi_y}$ в ряду N_2 , CO и BF снижается, что упрочняет молекулы; уровень энергии пары $2p\sigma$, наоборот, повышается, что ослабляет связь (это существенно при увеличении r_e). Особенно велико это повышение при переходе от CO к BF, и энергия диссоциации BF уменьшается до 181 ккал.

Более подробное изучение контурных диаграмм электронной плотности говорит о том, что при переходе от N_2 к BF облака $2p_{\pi_y}$ и $2p_{\pi_x}$, а также $2s\sigma$ и $2s\sigma^*$ сдвигаются в сторону атомов кислорода (в случае CO) и фтора (для BF), т. е. в сторону атомов с большим сродством к электрону и большим зарядом ядра; сдвиг электронной плотности орбитала $2p\sigma$ происходит в противоположном направлении, и это в случае CO настолько заметно, что отрицательный конец диполя этой молекулы лежит около ядра С.

При переходе от N_2 к CO и к BF происходит постепенное вытеснение облака $2p\sigma$ из межъядерной области.

Из всего сказанного ясно, что одиночная, т. е. σ -связь, в ряду N_2 , CO, BF ослабляется, что противоречит те-

зису Полинга; упрочняются, наоборот, кратные, т. е. π -связи.

Наблюдаемое до сих пор среди химиков увлечение расчетами энергий связи, основанными на разности электроотрицательностей, следует считать в сущности лишь затемняющим истину обстоятельством.

Еще поразительнее, чем случай ряда N_2 , CO , BF , представляется изучение серии C_2 , BN , BeO , LiF . Эти газобразные молекулы изоэлектронны в смысле одинакового числа электронов (а именно $8e^-$) на молекулярных орбиталях.

Анализ показывает, что по кратности связи эти молекулы приближаются к двоевязности и также не могут быть интерполированы в отношении энергий связи по Полингу. Особенно замечательно то, что ковалентная (хотя и дипольная) молекула LiF оказывается также примерно двоевязевой и близкой по энергии связи (137 ккал) к молекуле C_2 (144 ккал). Большая разность электроотрицательностей лития и фтора не содействует увеличению прочности связи.

Для понимания горизонтальных строк системы весьма существенным является провозглашенное еще Менделеевым правило или, как он его называл, закон четности и нечетности.

С современной точки зрения этому правилу следует дать такое определение: четными считают молекулы, обладающие четным общим числом электронов, а под нечетными понимают то, что принято обычно именовать свободными радикалами, т. е. молекулы с одним непарным электроном. Бирадикалы, например молекула O_2 с ее двумя непарными электронами, попадают, таким образом, в ряд четных молекул.

Для иллюстрации наблюдаемых энергетических характеристик существенна диаграмма ΔH -образования газобразных окислов из свободных атомов для молекул общей формулы RO , приведенная уже нами ранее (см. рис. 2).

По сравнению с рис. 1 на ней появляется новая важная особенность, характерная для противоположения четных молекул нечетным.

Максимальная энергия образования приходится и в случае окислов на десятиэлектронные оболочки молекул одной и той же группы, а именно четвертой.

Слева и справа от CO , SiO и т. д., т. е. в III и V группах, появляются, особенно заметные в глубоких периодах сис-

темы, особые минимальные значения ΔH . Несомненно, что именно в этих нечетных (т. е. периссадных) группах двухатомные окислы оказываются свободными радикалами, содержащими в молекулах нечетное число внешних электронов (например, в молекуле PO оно равно 11).

С течением времени рассматриваемая особенность делается все яснее по мере уточнения экспериментальных данных. Так были уточнены энергии образования молекул PO и SO, для которых ранее указывались величины, колеблющиеся в довольно широких пределах. Теперь установлено, что имеется удивительная последовательность величин ΔH для окислов при сравнении их с энергиями диссоциации гомонуклеарных молекул:

PO 113 ккал	S ₂ 101 ккал
нечетная молекула	четная молекула
P ₂ 114 ккал	SO 123 ккал
четная молекула	четная молекула

Примечателен случай близости значений ΔH для P₂ и PO, говорящий против одностороннего увлечения тезисом о большом влиянии разности электроотрицательностей на энергию связи. Конечно, тут можно попытаться спасти положение, сказав, что появление одного лишнего анти-связевого электрона скомпенсировало упрочняющее влияние появления разности электроотрицательности.

Еще интереснее возрастание величины ΔH при переходе от PO к SO, идущее, несмотря на возрастание числа анти-связевых электронов $2r_{\text{л}}^*$, от одного до двух; сродство к электрону у серы — 2,07 эв — превышает таковое для кислорода — 1,47 эв на 0,6 эв, т. е. примерно 15 на ккал, а для P (1,12 эв) соответствующая разность примерно та же по величине (0,77 эв), но обратна по знаку.

Клемперер [3] приводит интересные сравнения изо-электронных пар SrO—PbF и BaO—CsF. Оказалось, что газообразный моль (BaO) имеет ΔH образования из атомов (115 ккал) на 20 ккал больше, чем SrO; CsF и PbF, наоборот, имеют ΔH образования из атомов, близкие друг к другу по величине.

Длины связей в молекулах SrO и BaO почти одинаковы, хотя следовало бы ожидать r_e для SrO несколько меньшей, чем у BaO; этот факт стоит, вероятно, в связи с уменьшением прочности связи в SrO.

В случае RbF и CsF разница в длинах связи заметна (примерно 0,08 Å), а ΔH -образования, наоборот, мало отличается друг от друга (для CsF 122 ккал, для RbF

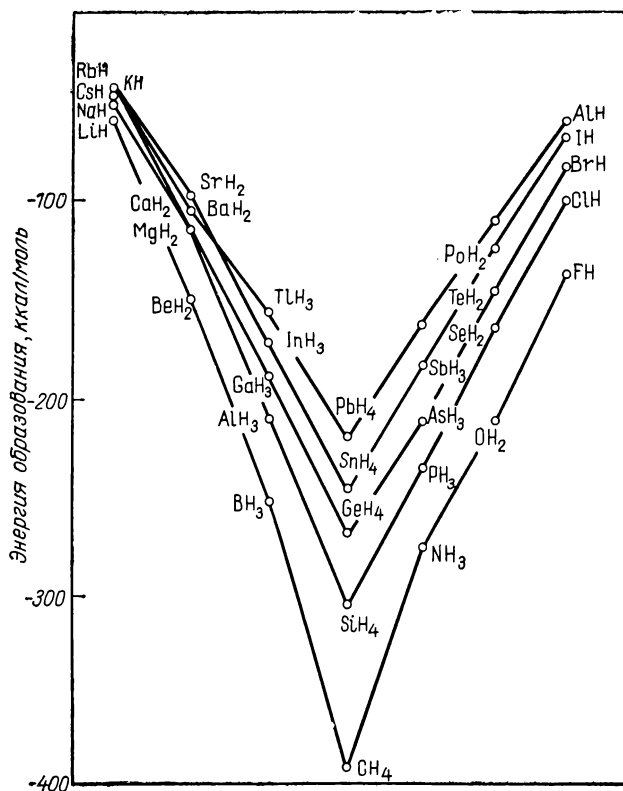


Рис. 9. Энергии образования молекул насыщенных гидридов из атомов.

119 ккал); ожидалось упрочнение RbF по сравнению с CsF, но его нет.

В то же время дипольные моменты изоэлектронных окислов и фторидов близки по величине:

SrO	8,913	BaO	7,933
RbF	8,80	CrF	7,87

Все эти обстоятельства говорят о наличии выраженных индивидуальных особенностей у изучаемых веществ и

еще раз подтверждают мысль о том, как опасно судить об энергиях связи по разности электроотрицательностей или по дипольному моменту.

Для насыщенных гидридов мы видим на рис. 9 линии для ΔH -образования из атомов без аномалий, подобных наблюдаемым для окислов и фторидов. Дело в том, что в этом случае, так же как и для гомонуклеарных соединений, все молекулы четны по числу электронов.

Вместе с тем, так как протоны в молекулах гидридов погружены в общее молекулярное облако электронов, максимальные значения ΔH приходится на восьмизлектронные молекулы, т. е. тут правило сходно с тем, которое характерно для замкнутых оболочек атомов, а не обычных двухатомных молекул.

О причинах существования отличий в энергетике четных и нечетных молекул в настоящее время трудно еще дать исчерпывающий ответ, и он во всяком случае не сводится к каким-то очень простым соображениям. Скорее всего раскрытие истины лежит в направлении изучения изменений симметрии молекул, вытекающих из того, что электроны нечетных молекул не могут расположиться парами на вершинах некоего правильного многогранника. Одна из вершин содержит вместо пары одиночный электрон.

Возможно, что это в ряде случаев влечет за собою некое искажение и в ядерном скелете молекулы.

Во всяком случае, ясно видно, что правило четности и нечетности самым мощным образом отражается на устойчивости соединений, и в плеядах окислов, фторидов, хлоридов и т. д. какого-либо элемента обычно путем дисмутации исчезают ступени окисления, отвечающие нечетным молекулам. Так, например, среди фторидов артиадного элемента серы можно получить устойчивые SF_2 , SF_4 и SF_6 , а нечетные радикалы SF и в особенности SF_3 и SF_5 будут ускользать от экспериментатора

Среди фторидов периссадного элемента хлора легко получить четные молекулы SeF , ClF_3 и ClF_5 , а нечетные образования ClF_2 и ClF_4 дисмутируют (очевидно, экзотермически).

Многочисленные примеры такого рода были известны Менделееву, и он обобщил эти факты в закон четности и нечетности задолго до того, как могла родиться мысль о причинах, объясняемых квантовой механикой и соображениями симметрии. Даже термодинамическое представ-

ление об экзотермичности протекающих процессов дисмутации и вообще об энергетической стороне проблемы вряд ли было доступно сто лет тому назад.

Несомненно, что в перспективе развития будущей химии теории четности и нечетности молекул еще суждено дать ответы на многие неясные до сих пор вопросы.

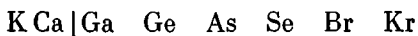
Развивая представления, существенные для изучения горизонтальных строк системы (речь идет только об элементах главных подгрупп), следует обратить внимание и на так называемую вторичную периодичность как некую немонотонность или хотя бы явное отсутствие плавности в ходе количественных выражений для свойств атомов и их соединений при движении в системе сверху вниз по главным ее подгруппам. Явление это, известное еще Менделееву и развитое его учениками А. И. Базаровым, а в начале текущего столетия Е. В. Бироном, изучалось на кафедре неорганической химии Ленинградского университета в течение 30 последних лет. О нем еще будет сказано подробнее в четвертом разделе настоящей статьи при изучении вертикальных столбцов системы, но и здесь следует упомянуть, что на характеристике горизонтальных строк системы оно сказывается самым решительным образом — в особенности в IV, V и VI периодах.

Дело заключается в том, что II и III, т. е. малые периоды

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar,

просты по своей конструкции.

Последующие периоды выглядят иначе. Для примера напомним серию элементов главных подгрупп для IV периода:



Здесь ясен разрыв между Ca и Ga, в котором внедрена декада *d*-элементов от Sc до Zn.

Это обстоятельство и генерирует особые свойства в ряду Ga—Kr, что в конце концов приводит и к вторичной периодичности в вертикальных столбцах. Поэтому переход от Ca к Ga совершается совсем не так, как переход от Mg к Al или от Be к B.

Получается известный аномальный скачок в ходе свойств по горизонтальному ряду.

Наборы потенциальных кривых для двухатомных гомонуклеарных молекул, отвечающие отдельным состояниям конфигурации молекулярных орбиталов

После изложения вопроса о типизации устойчивых форм соединений элементов II периода системы следует перейти к проблемам, касающимся изменчивости состояний простейших молекул. Эти рассуждения постепенно подводят к новым взглядам на реакционную способность молекул.

В качестве примера даем сведения об основных состояниях молекул ряда $\text{Li}_2\text{—Ne}_2$, которые можно схематически охарактеризовать следующими конфигурационными формулами:

Li_2	Be
${}^1\Sigma_g^+ 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2$	${}^1\Sigma_g^+ 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2$
B_2	C_2
${}^5\Sigma_u^- 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*) \times$ $\times (2p\pi)^2 (2p\sigma_g)$	${}^2\Pi_u 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 \times$ $\times (2p\pi)^3 (2p\sigma_g)$
N_2	O_2
${}^1\Sigma_g^+ 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*) \times$ $\times (2p\sigma_g)^2 (2p\pi_u)$	${}^3\Sigma_g^- 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*) \times$ $\times (2p\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^2 (2p\pi_g^*)^2$
F_2	N_2
${}^1\Sigma_g^+ 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 \times$ $\times (2p\pi)^4 (2\sigma_g)^2 (2p\pi_g^*)^2$	${}^1\Sigma_g^+ 1s^2 1s^2 (2s\sigma_g)^2 \times$ $\times (2s\sigma_u^*)^2 (2p\pi_g)^4 (2p\sigma_g) \times$ $\times (2p\pi_g^*)^4.$

Соответствующий энергетический график представлен на рис. 10. При составлении графика использованы новейшие данные [4].

На рис. 10 видно, как постепенно вместе с ростом ядерных зарядов увеличивается энергия связи электронов с молекулой и орбитальные термы сдвигаются все глубже по шкале ординат; вместе с тем растет число электронов, заселяющих орбиталы. В молекуле Li_2 кроме орбиталов

$1s_g^2$ и $1s_u^2$ появляется пара электронов на связевом орбитале $2s\sigma_g^*$ (с частичным возбуждением одного из электронов до $2p\sigma$ -состояния).

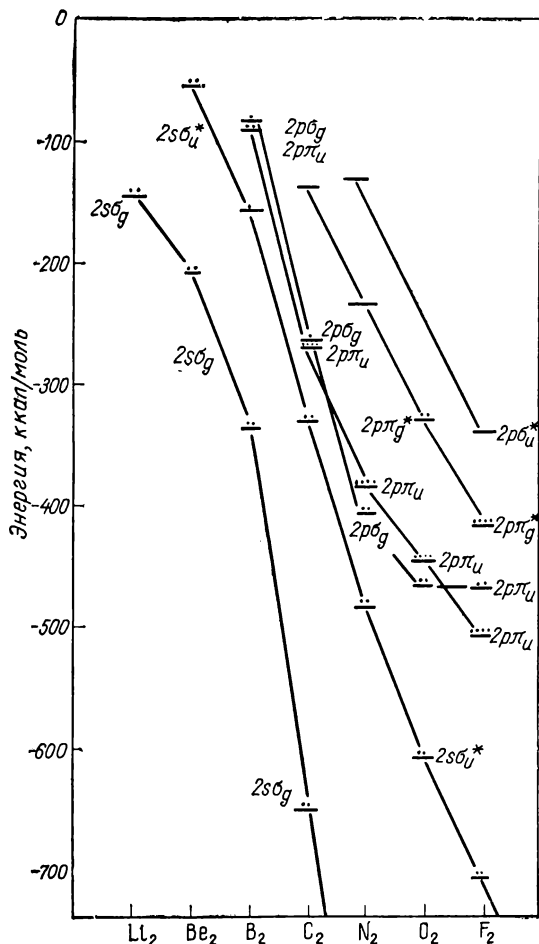


Рис. 10. Уровни энергии и заселенность орбиталей молекул ряда (Li_2)...(F_2).

В молекуле Be_2 кроме связевой пары $(2s\sigma_g)^2$ имеется антисвязевая $(2s\sigma_u^*)^2$ [5, 6], которая компенсирует предыдущую, и молекула в основном состоянии имеет репульсивную потенциальную кривую, т. е. неустойчива. На

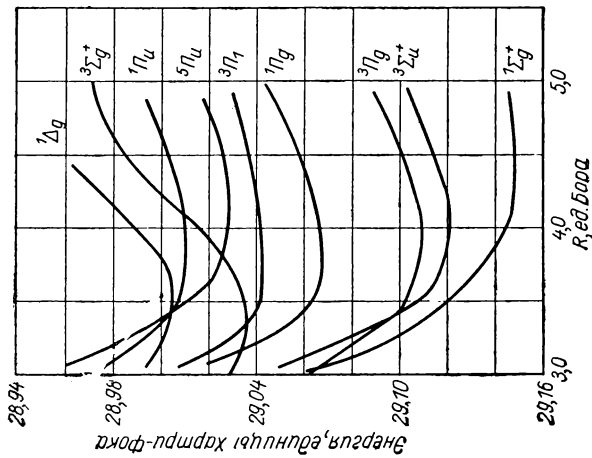


Рис. 11. Потенциальные кривые молекулы Be_2 .

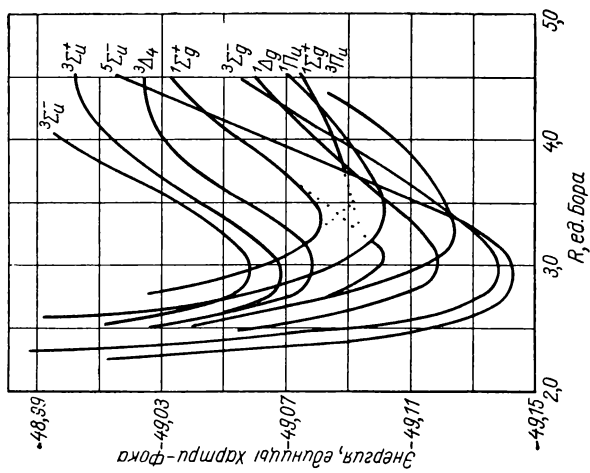


Рис. 12. Потенциальные кривые молекулы B_2 .

рис. 11 изображен набор потенциальных кривых для Be_2 с устойчивыми возбужденными состояниями и неустойчивой основной формой.

Интересен случай молекулы B_2 , в которой добавляются по сравнению с Be_2 еще два электрона. Они, казалось бы, должны занять два нечетных положения на связевом орбитале $2p\pi_z$ и создать, как ранее предполагалось, триплетное состояние Σ_g^- . На самом деле оказывается выгоднее на 3 ккал образоваться не триплетному, но квинтетному состоянию ${}^5\Sigma_u^-$, которое получается при переходе одного из антисвязевых $(2s\sigma_u^*)^2$ электронов на связевой орбитал $2p\sigma_g$. Молекула B_2 делается при этом слабоэкзотермическом акте заметно прочнее в смысле возможной диссоциации на атомы; ΔH увеличивается примерно на 30 ккал. Такое упрочнение молекулы понятно, так как электрон переходит с антисвязевого орбитала $2s\sigma_u^*$ на связевой $2p\sigma$.

Потенциальные кривые B_2 изображены на рис. 12.

Переход от B_2 к C_2 сопровождается добавкой еще двух электронов и соответственно этому заполнению орбиталов $2p\pi_x$ и $2p\pi_y$ четырьмя электронами, т. е. возможностью образования ${}^1\Sigma_g^+$ -состояния.

Однако связевой уровень $2p\sigma$ лежит выше $2p\pi$ всего на 2 ккал, и поэтому один из четырех $2p\pi$ -электронов переходит, по крайней мере частично, на орбитал $2p\sigma$, что дает состояние $\text{C}_2^3\Pi_u$. Оболочка имеет недостаток двух электронов: одного на уровне $2p\pi$ и одного на $2p\sigma$.

В молекуле N_2 эти вакансии недостающих электронов заполняются, и получается насыщенная молекула, причем орбитал $(2p\sigma)^2$ делается даже более глубоким, чем $(2p\pi)^4$.

В молекуле O_2 также сохраняется порядок $(2p\sigma)^2$ $(2p\pi)^4$ и сверх того заполняются две антисвязевые нечетные вакансии $(2p\pi^*)^2$, что ослабляет связь в молекуле и растягивает межъядерное расстояние; в то же время молекула O_2 приобретает парамагнетизм.

В молекуле F_2 уровень орбитала $(2p\sigma)^2$ лежит выше, чем уровень $(2p\pi)^4$, а антисвязевой терм $(2p\pi^*)^4$ имеет уже 4 электрона, что еще более ослабляет связь и растягивает молекулу до $r_e = 1,41 \text{ \AA}$.

На рис. 10 ясно видна конкуренция связевых орбиталов $2p\sigma$ и $2p\pi$ за более глубокое положение по оси энергий

и более поверхностное положение их по сравнению со связевым термом $2s\sigma_g$. Антисвязевые орбитали $2s\sigma_u^*$ и $2p\pi_g^*$ лежат, конечно, выше своих связевых партнеров $2s\sigma_g$ и $2p\pi_u$.

Характерно, что основные состояния молекул B_2 и C_2 отличаются недостатком электронов до числа, необходимого для заполнения внешних связевых термов; молекулы O_2 и F_2 обладают, наоборот, избытком электронов, которые принуждены занимать антисвязевые позиции. Только в молекуле N_2 имеется насыщение внешних уровней и нет ни недостатка, ни избытка электронов. Кроме того, молекула $N_2 \Sigma_g^+$ построена симметрично и не имеет электрического дипольного момента. Это делает ее относительно химически инертной и в то же время особенно прочной не только в смысле малой способности ее к диссоциации на атомы ($\Delta H = 228 \text{ ккал}$), но и к ионизации при отрыве от нее электрона. Первая энергия возбуждения N_2 имеет величину порядка 6 эв (а именно 145 ккал).

Чтобы разобраться в вопросе о малой реакционной способности N_2 по сравнению с C_2 , O_2 , или, тем более, F_2 или Cl_2 , следует обратиться к графику потенциальных кривых возбужденных состояний N_2 (рис. 13), приводящих так или иначе к диссоциации на нейтральные атомы N в их основном состоянии 4S .

Кроме основного состояния имеется три возбужденных, относящихся к интересующему нас типу, т. е. приводящих при больших межъядерных расстояниях к атомам $N^4S + ^4S$.

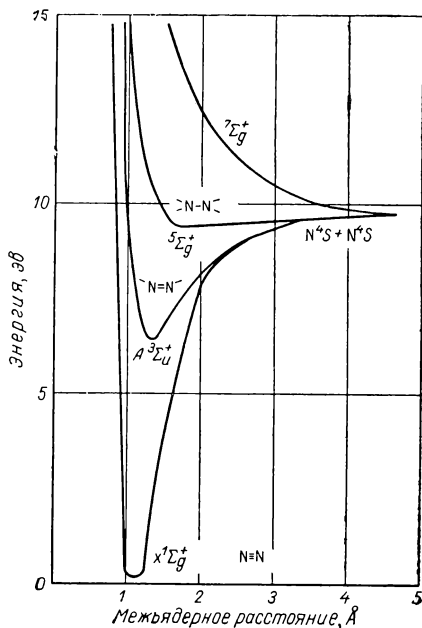


Рис. 13. Потенциальные кривые молекулы N_2 , характеризующие последовательный разрыв трех связей.

Электронные конфигурации этих состояний таковы:

$^1\Sigma_g^+ KK (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^4$ — основное состояние;

$^3\Sigma_u^+ KK (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^2$ $\uparrow$ $2p\pi^*$;

$^5\Sigma_g^+ KK (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi)^2$ $\uparrow$ $(2p\pi^*)^2$;

$^7\Sigma_g^+ KK (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\pi)^2$ $2p\sigma$ $(2p\pi^*)^2$ $\downarrow$ $2p\sigma^*$.

Первое возбужденное состояние отвечает переходу одного из связевых $2p\pi$ -электронов в антисвязевое состояние, т. е. разрыву одной из трех связей, которые мы обычно считаем существующими в молекуле N_2 ; связывающее действие непарного $2p\pi$ -электрона компенсируется при этом разрыхляющим связь действием электрона $2p\pi^*$. Молекула N_2 становится в результате первого возбуждения длиннее (r_e увеличивается от 1,0976 Å до 1,293 Å); энергия, необходимая на возбуждение, равна 6,167 эв, или 145 ккал. Согласно этому можно на рис. 10 нанести положение антисвязевого уровня $2p\pi^*$ не заселенного в молекуле N_2 . Молекула $N_2^+ {}^3\Sigma_u^+$ имеет энергию диссоциации на атомы, равную уже не 228 ккал, но всего только 228—145, т. е. 83 ккал.

Возбуждение второго электрона в молекуле N_2 , т. е. перевод еще одного электрона с позиции $2p\pi$ на орбитал $2p\pi^*$, дает состояние с четырьмя непарными электронами, т. е. $^5\Sigma_g^+$; для достижения этого состояния надо затратить еще 80 ккал, т. е. энергия диссоциации $N_2 {}^5\Sigma_g^+$ будет равна всего только 3 ккал. Межъядерное расстояние увеличивается от 1,293 до $\sim 1,6$ Å; несомненно, что молекула N_2 имеет растянутую одиночную связь, ослабленную действием двух антисвязевых электронов.

Так как оставшиеся в молекуле $^5\Sigma_g^+$ два связевых $2p\pi$ -электрона являются непарными, их связь с ядрами молекул не ослабляется отталкивающим действием уже ушедших с орбитал $2p\pi$ двух электронов; уровень терма $(2p\pi)^2$ поэтому углубляется и самой внешней связевой парой в молекуле $N_2 {}^5\Sigma_g^+$ становится пара электронов $(2p\sigma)^2$. Поэтому возбуждение третьего электрона идет уже за счет перехода электрона $2p\sigma$ на $2p\sigma^*$; этому возбужде-

нию способствует и взаимное отталкивание электронов в паре $(2p\sigma)^2$.

Образующееся молекулярное состояние $N_2^7\Sigma_g^+$ имеет 6 непарных электронов, все три связи в нем разорваны, и поэтому на графике появляется репульсивная кривая без минимума, который отвечал бы связевому состоянию.

Интересно отметить, что если, исходя из основного состояния, возбудить не связевые электроны $2p\pi$ или $2p\sigma$, но антисвязевый $2s\sigma_u^*$, переводя его также на антисвязевый $2p\pi^*$, r_e и ΔE , диссоциации образующегося состояния $3\Pi_u$ изменяются мало, а именно $r_e = 1,15 \text{ \AA}$, а ΔE диссоциации практически остается даже неизменным.

Основываясь на рассмотренных потенциальных кривых, можно высказать некоторые соображения о причинах понижения реакционной способности молекул N_2 . Прежде всего ясно, что эти молекулы требуют не только для своей диссоциации, но даже и для первого возбуждения очень большой энергии. Кроме того, следует отметить, что лежащий на 145 ккал выше основного состояния минимум кривой первого возбуждения отвечает не синглетному состоянию, а триплетному, т. е. переход из него запрещен: он примерно в 10^{12} раз менее вероятен, чем обычные разрешенные переходы.

Мулликен дал список 180 возбужденных состояний молекулы N_2 , причем на промежуток от 0 до 12 эв энергии возбуждения падает 25 состояний, из которых синглетны, а потому и не запрещены для заполнения при переходе с основного уровня $^1\Sigma_g^+$ только три состояния. При этом, однако, даже самый низкий из синглетных уровней лежит на 8,5 эв выше основного уровня ($\sim 195 \text{ ккал}$).

Следует не забывать также и того, что колебательные кванты в основном электронном состоянии N_2 очень велики — порядка 7 ккал каждый. Это обстоятельство является результатом малости масс атомов азота; ведь величина колебательных квантов обратно пропорциональна корню квадратному из приведенной массы. В силу этого приближение от основного уровня к возбужденным электронным состояниям путем постепенного накопления энергии колебаний при не слишком высоких температурах затруднено, если не исключено практически совсем (например, при комнатной температуре).

Отсутствие электрического дипольного момента снижает как каталитическую (возмущающую другие молеку-

лы), так и реакционную способность частиц N_2 . Малые заряды ядер N не дают значительных магнитных полей при вращении (не слишком быстром) электронов вокруг ядра, а это опять снижает каталитическое действие атомов N.

Хорошо известно, что насыщенные электронами атомы He и Ne химически инертны в основном своем состоянии и, в частности, не дают прочных невозбужденных молекул He_2 и Ne_2 . Атомы Be, имеющие заполненные $2s^2$ оболочки, также не дают устойчивых невозбужденных молекул Be_2 .

Таблица 8

Ионизационные потенциалы и сродство к электрону молекул C_2 , N_2 , O_2 и атомов Cl, Ar и K

Ионизационные потенциалы			Сродство к электрону		
C_2 276 ккал	N_2 357 ккал	O_2 278 ккал	C_2 -48 ккал	N_2 +49 ккал	O_2 -10 ккал
Cl 299 ккал	Ar 363 ккал	K 100 ккал	Cl -83 ккал	Ar +23 ккал	K -21 ккал

Азот отличается ровно наполовину заселенной подоболочкой $2p^3$, а отсюда ясно, что при образовании молекулы N_2 встречается шесть p -электронов, т. е. заканчивается построение молекулярной подоболочки. Это обстоятельство не может не отразиться на энергии молекулы N_2 , на ее строении и ряде других важнейших характеристик.

Если обратиться, например, к ионизационным потенциалам и значениям сродства к электрону в ряде молекул C_2 , N_2 и O_2 и сравнить их с аналогичными характеристиками атомов Cl, Ar, K, получаем следующее (табл. 8).

Легко убедиться в том, что N_2 , так же как и Ar, обладают по сравнению с C_2 и O_2 , а также с Cl и K максимальными ионизационными работами и минимальными (даже эндотермическими) величинами сродства к электрону.

Таким образом, молекулярный азот N_2 , действительно, чем-то напоминает аргон, а предшествующие и последующие в ряду молекулы C_2 и O_2 сходны по поведению с атомами Cl и K. Перед аргоном стоит атом хлора, отличающийся недостатком электронов, что сходно с характеристикой

C_2 ; после аргона, атома с законченной (насыщенной) оболочкой (подобно молекуле N_2), стоит калий, избыточный электрон нейтрального атома которого начинает построение нового электронного слоя. Ход ионизационной работы и сродство к электрону в ряду Cl , Ag и K понятны. Очевидно, и в ряду C_2 , N_2 , O_2 можно ожидать подобных же соотношений, вытекающих из принципа недостатка и избытка электронов по отношению к насыщению некоего молекулярного слоя.

Для сравнения приводим графики потенциальных кривых молекулы O_2 , ближайших к основному состоянию (рис. 14).

Рис. 14 следует рассмотреть несколько подробнее, чтобы понять одну из основ химической инертности молекулярного азота.

Среди набора потенциальных кривых молекулы кислорода отбираем, как это было сделано для N_2 , те, которые при диссоциации дают два нормальных атома O^3P_g и O^3P_g . Таких кривых оказывается че-

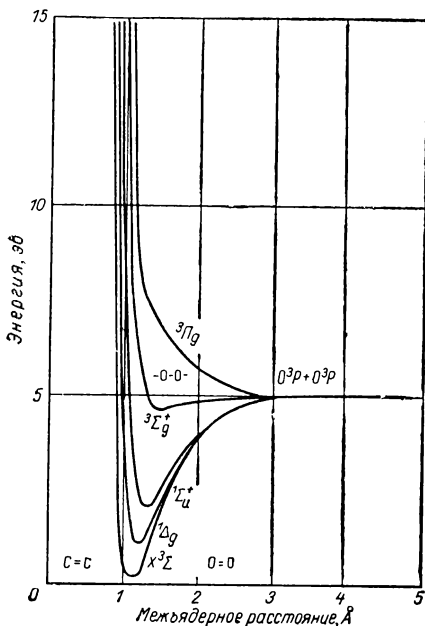


Рис. 14. Потенциальные кривые молекулы O_2 , характеризующие последовательный разрыв двух связей, а также мультиплетность основного уровня.

тыре; кроме основного триплетного состояния $^3\Sigma_g^-$ имеем два возбужденных синглетных — $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ — и один триплетный с символом $^3\Sigma_u^+$ и электронной конфигурацией:

$$(1s_g)^2 (1s_u)^2 (2s_g)^2 (2s_u^*)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi_u)^3 \quad (2p\pi_g^*)^3.$$

Это состояние имеет очень неглубокий минимум — всего лишь 18 ккал, а также большое межъядерное расстояние, равное 1,52 Å (в нормальной молекуле $r_e = 1,21$ Å).

Судя по формуле электронной конфигурации, состояние ${}^3\Sigma_u^+$ получается при переходе одного связевого $2p\pi$ -электрона на антисвязевой орбитал $2p\pi^*$, т. е. при разрыве одной связи молекула содержит в себе уже не двойную, а одиночную связь и растянута антисвязевыми электронами.

Молекула остается триплетной, так как появляется новый одиночный электрон $2p\pi$ (расстраивается пара) и уменьшается число непарных $2p\pi^*$ -электронов также на единицу (строится пара).

Энергия возбуждения

$${}^3\Sigma_g^- + 100 \text{ ккал} = {}^3\Sigma_u^+$$

равна 100 ккал, т. е. разности 118—18 ккал.

Очевидно, что при возбуждении второго $2p\pi$ -электрона получится опять триплетное состояние:

$$(1s\sigma_g)^2 (1s\sigma_u)^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\pi)^2 (2p\sigma)^2 (2p\pi^*)^4,$$

содержащее два непарных $2p\pi$ -электрона.

При такой конфигурации из-за обилия антисвязевых электронов и равенства их числа числу связевых электронов молекула будет неустойчивой и попадает на репульсивную кривую с диссоциацией на $O^3P + O^3P$.

В настоящее время известно уже 12 репульсивных кривых, заканчивающихся на уровне диссоциации O_2 на $O^3P + O^3P$; а именно сюда относятся состояния: ${}^3\Pi_g$, ${}^1\Pi_g$,

$${}^3\Pi_u$$
, ${}^1\Pi_u$, ${}^5\Pi_g$, ${}^5\Delta_g$ и ${}^5\Sigma_g^+$, ${}^5\Sigma_u^-$, ${}^5\Sigma_u^+$, ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^5\Sigma_g^+$, ${}^5\Pi_u$.

Состояние $O_2 {}^3\Sigma_g^+$ напоминает $N_2 {}^5\Sigma_g^+$, с той только разницей, что слабо связанная молекула O_2 появляется после первого электронного возбуждения (разрыв одной связи), а аналогичное состояние N_2 требует разрыва двух связей.

Различие видно и в том, что молекула O_2 имеет два непарных «избыточных» $2p\pi^*$ -электрона, а потому при возбуждениях остается триплетной:

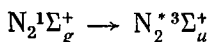
$${}^2\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+ \rightarrow {}^3\Pi_g,$$

а молекула N_2 наращивает спиновую мультиплетность:

$${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^+ \rightarrow {}^5\Sigma_g^+ \rightarrow {}^7\Sigma_g^+.$$

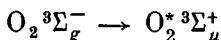
Кроме того, энергия возбуждения O_2 до слабо связанного состояния требует затраты 100 ккал, а в аналогичном случае для N_2 затраты заметно больше, а именно 145 ккал.

Еще важнее то, что переход



не только более эндотермичен, но еще и запрещен, так как требуется переход от синглета к триплету.

Переход



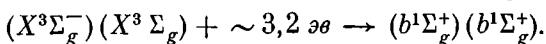
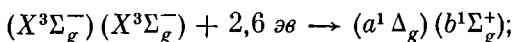
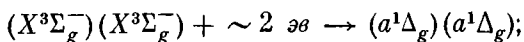
не запрещен, так как триплет переходит в другой триплет.

Все это уже несколько смягчает для кислорода те жесткие условия, которые порождали химическую инертность молекул N_2 .

Имеется, однако, и еще одно важное обстоятельство, отличающее O_2 от N_2 . Оно состоит в существовании совсем уже невысоко лежащих кривых $^1\Delta_g$ (на 22,5 ккал выше нулевого колебательного уровня основного состояния) и $^1\Sigma_g^+$ (на 37,3 ккал выше основного состояния). Правда, эти уровни синглетны и переход на них с основного триплетного уровня очень маловероятен или, как говорят, запрещен. Так как все же подобные запреты в известных условиях, например при некоторых химических реакциях, снижаются или, во всяком случае, смягчаются, уровни $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ очень важны для понимания химии молекул O_2 .

Теперь известно, например, что возбуждение состояний $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ оказывается легко протекающим в жидком кислороде под влиянием обычного дневного света, и это несмотря на то, что в отдельных газовых молекулах такое возбуждение запрещено.

Снятие запрета в жидкой среде возникает из-за взаимного возмущающего влияния двух парамагнитных бирадикальных молекул O_2 . При этом квант поглощаемого света идет сразу на превращение двух молекул:



В результате возникает давно известная голубая окраска жидкого кислорода.

Таким образом, обычно запрещенные при действии света электронные переходы могут быть заметно облегчены в результате даже слабого межмолекулярного взаимодействия [7].

В жидком кислороде оно отвечает всего лишь около 0,015 ккал/моль. Молекулы, вызывающие снятие запретов с помощью межмолекулярного взаимодействия, называют «возмутителями».

В случае молекул кислорода последние сами действуют друг на друга как возмутители, образуя предварительно весьма непрочные комплексы с переносом заряда. В газе эти комплексы отсутствуют.

В настоящее время количественно изучено уже влияние молекул O_2 не только на одноименные частицы O_2 , но и на молекулы многих органических веществ. В частности, известно, что из-за смешения возбужденного триплетного состояния органических молекул M с состоянием переноса заряда в комплексе $M \dots O_2$ возникают индуцируемые кислородом спектры поглощения синглет $\rightarrow$ $\rightarrow$ триплет. Явление это особенно хорошо заметно для молекул с низким ионизационным потенциалом.

Кроме того, изучено тушение кислородом люминесценции молекул в триплетном их состоянии; происходит оно даже в тех случаях, когда образуются лишь весьма короткоживущие «комплексы столкновения».

Велико влияние молекул O_2 и при фотоокислении, когда также образуются переносящие кислород метастабильные комплексы (молоксиды) молекул 3M и молекул кислорода в его основном состоянии 3O_2 . Эти очень короткоживущие ($\tau < 10^{-10}$ сек) молекулы являются предшественниками состояний $^1\Sigma_g^+$ или $^1\Delta_g$, которые являются уже переносчиками кислорода при окислении.

В то время как состояние $A^3\Sigma_u^+$ и основное $X^3\Sigma_g^-$ отличаются друг от друга электронной конфигурацией, кривым $b^1\Sigma_g$ и a^1_g отвечает та же самая конфигурация, что и у основного состояния, т. е.

$$(1s_g)^2 (1s_u)^2 (2s\sigma_g)^2 (2s\sigma_u^*)^2 (2p\sigma_g)^2 (2p\pi_u)^4 (2p\pi_g^*)^2.$$

Разница между тремя состояниями, входящими в один и тот же мультиплет (из-за своей формально идентичной электронной конфигурации), состоит в распределении электронов по эквивалентным вакансиям, число которых превышает число электронов, а также по направлениям их спиновых векторов.

Для того чтобы представить себе это положение, которое отсутствовало для основной конфигурации N_2 , обратимся к рис. 15.

Так как четыре эквивалентные, т. е. равноценные, вакансии $2p\pi_g^*$ заселяются в основной конфигурации O_2 только наполовину, возможны три распределения, которые отличаются по своей энергии (из-за различий во взаимном отталкивании электронов) и носят три различ-

Орбиталы	Распределение по вакансиям		
$2p\pi_x^*$			
$2p\pi_y^*$			
Символ молекулярного состояния	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Delta_g$	$^3\Sigma_g^-$ Основное состояние

Рис. 15. Распределение спиновых векторов в мультиплете основного состояния молекулы O_2 .

ных символических наименования. Межъядерные расстояния в этих состояниях также различны (табл. 9).

Таблица 9

Сравнительная характеристика состояний молекулы O_2

Состояние	Межъядерные расстояния, Å	Энергия диссоциа- ции, ккал/моль
$^3\Sigma_g^-$	1,21	118
$^1\Delta_g$	1,32	95,5
$^1\Sigma_g^+$	1,40	70,7
$^3\Sigma_u^+$	1,50	18

Итак, именно из-за избытка электронов в молекуле O_2 и вовлечения в силу этого в фонд заселения вакансий $2p\pi^*$ рождается возможность низкоэнергетического мультиплета уровней и участие их в повышении реакционной

способности O_2 . Конечно, химической активности O_2 в значительной степени также способствует парамагнитный характер молекул, что уже было, между прочим, отмечено как действующая причина голубой окраски жидкого кислорода.

Если обратиться теперь к молекулам F_2 (рис. 16) с их еще большим избытком электронов, заселение $2p\pi^*$ -

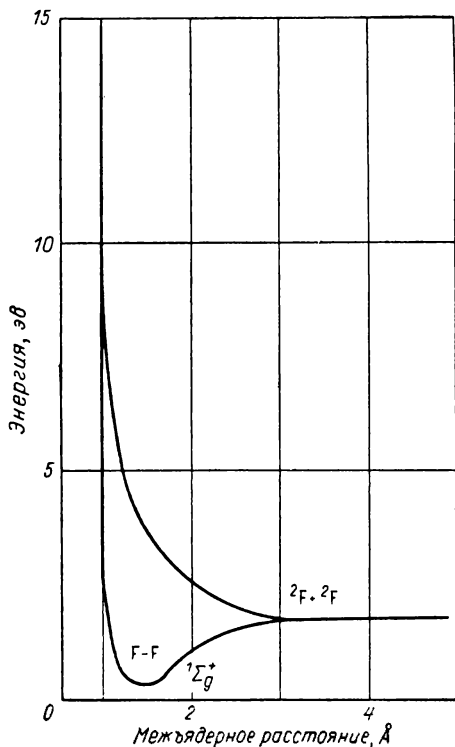


Рис. 16. Потенциальные кривые молекулы F_2 , поясняющие непосредственный переход от основного состояния на репульсивную кривую при первом возбуждении.

орбиталей делается полным, а потом мультиплет состояний не может образоваться. Однако именно из-за большого числа $(2p\pi^*)^4$ электронов молекула растягивается, а связь в ней делается одиночной и разупрочняется. В этом случае достаточно возбуждения одного электрона, чтобы сразу перейти от основного состояния на репульсивную кривую (подобно тому, как это имеет место в случае молекул водорода).

Реакционная способность H_2 от этого обстоятельства практически при низких температурах не выигрывает, так как энергия распада все-таки высока — 104 ккал/моль. Для фтора появление низко-расположенной (около 40 ккал/моль над

основным состоянием) репульсивной кривой уже существенно и делает его реакционную способность значительной. Следует оговориться, однако, что излучаемый нами фактор, создающий известные рамки для

реакционной способности, не является единственным, а потому делать выводы только на его основании не следует. Существование лишь очень высоколежащих над основным уровнем потенциальных кривых определенно снижает самую возможность большой реакционной способности в отсутствие мощных катализаторов или энергетических факторов. Существование низколежащих

Орбиталы							
$2p\pi_y^*$ $2p\pi_x^*$	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○
$2p\sigma$	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
$2p\pi_x$ $2p\pi_y$	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○
$2s\sigma_u^*$ $2s\sigma_g$	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○	○○ ○○
Символы состояний	$x^1\Sigma_g^+$	$x^1\Sigma$	$A^1\Sigma_g^-$	$\theta^1\Pi_u$	$A''^3\Sigma_u^*$	$B^3\Pi_g$	rep.
Межъядерное расстояние $r_e, \text{Å}$	1,24	1,31	1,37	1,32	1,23	1,54	rep.
Энергия диссоциации $\Delta E, \text{ккал}$	146	144	126	122	107	22	0

Рис. 17. Характеристика состояний молекулы C_2 .

возбужденных состояний говорит об отсутствии больших энергетических препятствий для проявления реакционной способности, но будет ли последняя в той или иной мере проявлена, зависит от ряда дополнительных условий, связанных, в частности, с вероятностными факторами.

Итак, начало постройки электронного слоя $2p\pi^*$ в молекулах O_2 , являющееся результатом избытка электронов, увеличивает потенциальную возможность роста реакционной способности подобно возникающей химической активности калия с его зарождающимся новым слоем электронов.

Для молекул C_2 с их недостатком электронов можно также отметить повышенную реакционную способность

как результат незаконченности электронного молекулярного слоя (подобно характеристике атома Cl с его недостроенной оболочкой).

В слегка возбужденной молекуле C_2 в смеси состояний $1\Sigma_g^+$, $3\Pi_u$, $A^13\Sigma_g^-$ и $b^1\Pi_u$ имеется 6 вакансий и 4 заселяющих их электрона, т. е. возможны 4 различных распределения (рис. 17).

В результате, на диаграмме набора потенциальных кривых C_2 (рис. 18) появляется несколько уровней, лежащих довольно тесно друг к другу вблизи основного, что и уподобляет график тому, который характерен для O_2 , с той, однако, разницей, что для перехода с основного уровня на возбужденные уровни мультиплета C_2 требуется мало энергии (из-за малой разности уровней $2r\sigma$ и $2r\pi$). Конфигурации этих уровней представлены в табл. 10.

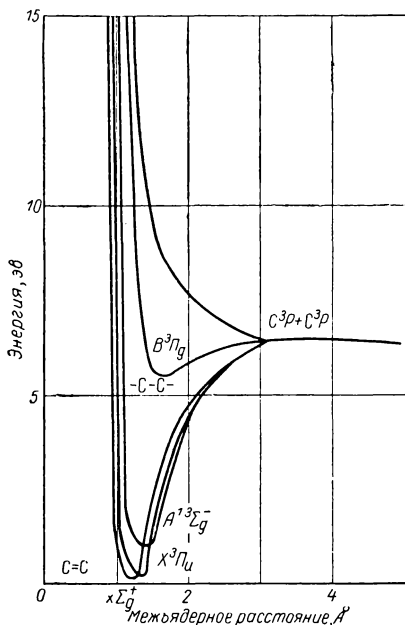


Рис. 18. Потенциальные кривые молекулы C_2 .

Рассмотрение табл. 10 показывает, что возбуждение как одного, так и двух $2r\pi$ -электронов до состояния $2r\sigma$ изменяет энергию диссоциации и r_e незначительно, что облегчает даже при низких температурах постепенное накопление энергии и приближение к уровню $B^3\Pi_g$, от которого уже легко перейти и к диссоциации, и к быстро протекающим химическим реакциям.

Интересен переходный уровень $A''\Sigma_u^+$, дающий уже заметное приближение к состоянию диссоциации ($\Delta E_{\text{дисс}} = 107 \text{ ккал}$), так как при его образовании совершается переход электрона не с $2r\pi$ -, но с $2s\sigma_u^*$ -уровня на $2r\sigma$.

Количественная характеристика состояний молекулы C_2

Число возбужденных электронов	Порядковые номера	Конфигурации уровней	$r_e, \text{\AA}$	ΔE диссоциации, ккал
0	1	Основное состояние $1\Sigma_g^+ KK(2s\sigma_g)^2 \times (2s\sigma_u^*)^2 (2p\pi_u)^4$	1,24	146
1	2	$X^3\Pi_u KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi^3) \begin{smallmatrix} 2p\sigma \\ _ \end{smallmatrix}$	1,31	144
2	3	$A^1\Sigma_g^- KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi)^2 \begin{smallmatrix} (2p\sigma)^2 \\ _ \end{smallmatrix}$	1,37	126
1	4	$b^1\Pi_u KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi)^3 \begin{smallmatrix} 2p\pi \\ _ \end{smallmatrix}$	1,32	122
1	5	$A''\Sigma_u^+ KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u) \times (2p\pi^3) \begin{smallmatrix} _ \\ 2p\sigma \end{smallmatrix}$	1,23	107
2	8	$B^3\Pi_g KK(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p\pi)^2 \times \begin{smallmatrix} _ \\ \underline{\underline{\times 2p\sigma^2 2p\pi^4}} \\ \end{smallmatrix}$	1,54	22

Уровень $B^3\Pi_g$ отличается от $A^1\Sigma_g^-$ (в обоих случаях возбуждены $2e^-$) тем, что при его образовании совершается переход одного из электронов на антисвязевой орбитал $2p\pi^*$, т. е. рвется одна из двух связей молекулы C_2 .

В этом смысле состояние $C_2B^3\Pi_g$ можно сопоставить с состоянием $O_2^3\Sigma_u^+$ и с состоянием $N_2^5\Sigma_g^+$; все эти три состояния предшествуют небольшому возбуждению, разрывающему последнюю связь и переводящему молекулу на репульсивную кривую.

Из всего изложенного приходим к заключению о том, что молекулы O_2 и C_2 не только требуют меньше энергии на свою диссоциацию, чем N_2 , но и более подготовлены энергетически к проявлению реакционной способности, что

видно из набора их потенциальных кривых и следует из учения о недостатке и избытке электронов.

Еще в глубокой древности Эмпедокл, как известно, высказал мысль о том, что для химических превращений необходимо предварительное отрывание одинаковых атомов друг от друга и превращение простых тел в свободные атомы, а уж затем происходят перегруппировки и свободные атомы различного сорта объединяются друг с другом, давая новые вещества с их специфическими свойствами.

В наше время уже давно ясно, что принцип Эмпедокла приложим как к случаям необходимой предварительной атомизации кристаллов простых тел, так и к атомизации гомонуклеарных молекул.

Рассмотренные примеры молекул N_2 , O_2 , C_2 и F_2 показывают, через какие стадии может проходить эта атомизация при последовательных разрывах внутримолекулярных связей и соответствующих перестройках электронных оболочек.

Возвращаясь опять к молекуле N_2 , следует обратить внимание на то, что не только низшие молекулярные уровни этой молекулы представляют собою мультиплеты кривых, заканчивающихся при диссоциации на атомы на одном и том же энергетическом уровне $4S + 4S$ (9,756 эв). Самый уровень диссоциации оказывается также членом уже атомного мультиплета различных состояний атомов N.

То же самое можно сказать и о роли атомных мультиплетов атомов O и C. Для атома F таких мультиплетов нет, если не обращать внимания на тонкое расщепление, о котором будет сообщено подробнее в дальнейшем изложении (учение о молекулах галогенов).

Мультиплетность основных атомных термов, зависящая от электростатического взаимного отталкивания электронов, изменяющегося по величине при различных положениях спинов электронов (при сохранении электронной конфигурации основного состояния), может быть охарактеризована табл. 11.

Из таблицы ясно, что B и F имеют в основном состоянии только по одному распределению, а C, N и O — по три.

Дальнейшее (тонкое) расщепление, происходящее под действием внутриатомного магнитного поля (спин-орбитальное сопряжение), для элементов II периода очень мало, так как заряд ядра невелик, а потому и орбитальный магнитный момент незначителен по величине (причина — сравнительно медленное вращение электрона вокруг ядра).

Сводная сравнительная таблица атомных элементов ряда В—F

Элементы		В			С			N			O			F	
Конфигурации		$1s^2 2s^2 p$			$1s^2 2s^2 p^2$			$1s^2 2s^2 p^3$			$1s^2 2s^2 p^4$			$1s^2 2s^2 p^5$	
Норма распределений		1			1 2 3			1 2 3			1 2 3			1	
Название орбиталей	P_x	$\uparrow$			$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	
	P_y					$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	
	P_z								$\uparrow$	$\uparrow$		$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	
Название уровней					1S	1D	3P	2D	4S	1S_0	1D_2	$^3P_{0,1,2}$			
Энергия уровней над принятым за 0 термом, ккал					62	39	0	82	55	0	95	45	0		

Так как два атома азота могут иметь как одинаковые, так и разные состояния возбуждения, всего получается 6 различных парных комбинаций с соответствующими уровнями (табл. 12).

Таблица 12

Различные парные комбинации состояний атомов азота при диссоциации молекулы N_2

Конфигурация $1s^2 2s^2 p^3$	Энергия, считая от нулевого уровня основного молекулярного состояния, эв	Энергия, считая от основного атомного состояния, ккал
$N^2P + N^2P$	1,904	164,5
$N^3D + N^2P$	15,714	137
$N^2D + N^2D$	14,522	110
$N^4S + N^2P$	13,331	82
$N^4S + N^2D$	12,139	55
$N^4S + N^4S$	9,756	0

лекулы. Так, например, при диссоциации на атомы $^4S + ^2D$ достигаются возбужденные состояния молекул N_2 , характеризующиеся символами, представленными в табл. 13. Тому же пределу диссоциации отвечают семь репульсивных кривых, например 16, 17.

Внимание привлекает состояние $^6\Pi_u$, отвечающее молекуле с двумя возбужденными электронами, а потому имеющее небольшую энергию диссоциации, равную 25 ккал/моль.

Исследование показало, что состояние это смешанное, т. е. ему отвечает гибрид двух различных молекулярных орбиталей.

В связи с этим следует сказать, что такое явление отражает собою общее правило о склонности молекулярных состояний к гибридизации волновых функций — в особенности при больших межъядерных расстояниях. В этом смысле очень интересны вычисления, произведенные для функциональной зависимости изменений такого смещения при растяжении молекулы B_2 [8].

Аналогичные наборы потенциальных кривых можно найти для состояний N_2 , заканчивающихся на уровне диссоциации с образованием атомов N^4S и N^2P и т. д. Затем идут потенциальные кривые Ридберга, приводящие к диссоциации с таким возбуждением атомов N , которые отвечают измененным электронным конфигурациям — например, $2sp^3^3S$ или $2sp^4$ и т. п. Далее еще выше лежат потенциальные кривые молекулы N_2^+ .

Молекулярные орбиталы галогенов и проблема изменения реакционной способности в группах Д. И. Менделеева

Обычно при изучении химии обращают большое внимание не на сопоставление элементов одной и той же строки системы, но на ход свойств в вертикальных столбцах, т. е. в группах или подгруппах. При этом обычно ищут подобие между элементами данного столбца: сходство, вытекающее из равенства числа внешних электронов атома. Существует, однако, и другая задача, касающаяся различий между элементами данной группы.

В этом свете сходство элементов отходит на второй план и начинают вырисовываться правильности изменений скорее монотонного характера, например постепенный

рост координационных чисел, падение ионизационного потенциала, изменение кислотных или основных свойств.

Разберем в качестве первого примера группу галогенов, остановившись на графике набора потенциальных кривых для молекул F_2 , Cl_2 , Br_2 и I_2 (рис. 19).

На рис. 19 мы видим, что между молекулами галогенов, действительно, имеется принципиальное сходство,

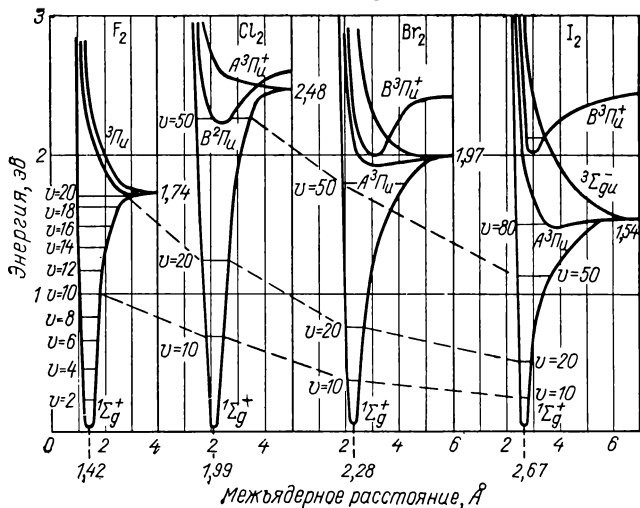


Рис. 19. Сопоставление потенциальных кривых молекул галогенов, иллюстрирующее спин-орбитальные расщепления уровней атомов тяжелых галогенов, пересечения репульсивных кривых со связываемыми и уменьшение колебательных квантов при росте массы атомов (v — число колебательных квантов).

отличающее их как элементы одной и той же группы. В частности, характерна для них малая энергия диссоциации, зависящая, так же как и несколько увеличенная прочность связи в молекулах X_2^+ и уменьшенная прочность в случае X_2^- , от обилия антисвязевых электронов.

Очевидно также, что в случае, например, перехода от нейтральной молекулы к катионной возрастание ΔE -диссоциации будет равно повышению энергии катионизации атома галогена над энергией катионизации молекул X_2 .

Общим свойством нейтральных молекул галогенов, так же как и их атомов, будет отсутствие заметного электростатического мультиплетного расщепления.

При более внимательном рассмотрении свойств интересующих нас молекул мы столкнемся, однако, и с существенными различиями между ними; изучение последних и приведет нас в дальнейшем к важным выводам, характеризующим систему элементов в целом.

Первое особое обстоятельство, на которое важно указать, может быть охарактеризовано с помощью рис. 20.

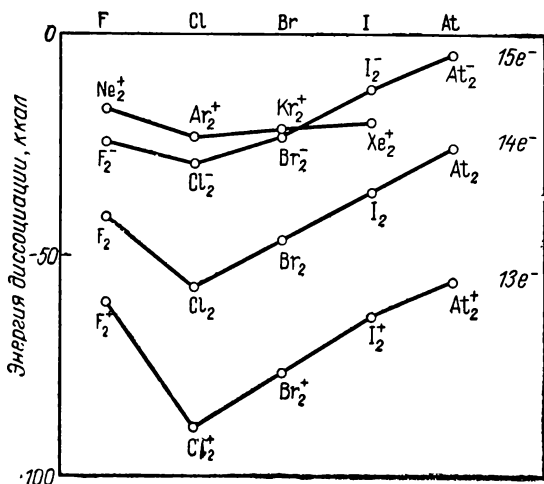


Рис. 20. Энергия диссоциации нейтральных и заряженных молекул галогенов.

На нем мы отмечаем особое положение точек, характеризующих энергию диссоциации молекул хлора, которое, впрочем, можно было бы попытаться объяснить и аномальным положением точки для молекул фтора. Действительно, изображая те же данные иначе (рис. 21), убеждаемся в том, что особое поведение именно фтора еще раз проявляется, так как линия F_2^- , F_2 , F_2^+ имеет специфический наклон и пересекает линии брома и иода.

Интересно, что при рассмотрении межъядерных расстояний в нейтральных молекулах (рис. 22) аномалия F_2 также видна в особо быстром падении r_e при переходе от Cl_2 к F_2 ; мы ожидали бы для F_2 , наоборот, замедления в уменьшении r_e , чтобы объяснить малую энергию диссоциации.

При переходе от двухатомных частиц к одноатомным получаем для радиусов последних опять своеобразную картину, выделяющую, однако, скорее хлор как аномально ведущий себя элемент (рис. 23). Важно то, что здесь мы имеем явную аномалию для всего изоэлектронного ряда S^{2-} , Cl , Ar , K^+ , Ca^{2+} . Это обстоятельство приводит нас к убеждению в том, что в основе особого поведения

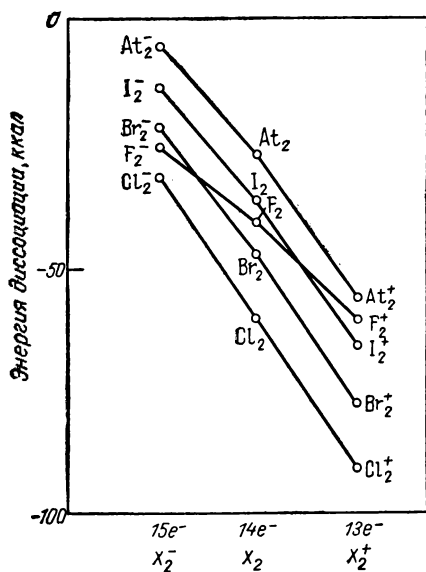


Рис. 21. Энергия диссоциации молекул галогенов в ином сопоставлении, дающем объяснение особенностей фтора

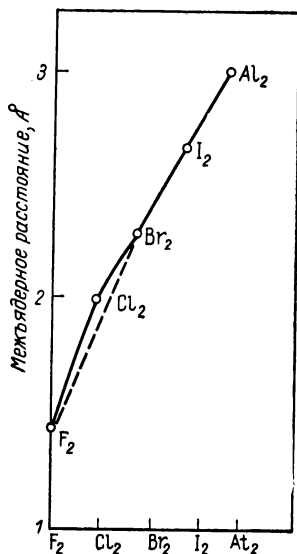


Рис. 22. Ход изменений межъядерных расстояний в молекулах галогенов.

хлора лежит обстоятельство, зависящее непосредственно от характеристики его атома; при переходе к двухатомным молекулам на атомную аномалию накладывается новая особенность, определяемая уже характером связи, и этим осложняется поведение частиц F_2^- , F_2 и F_2^+ .

Таким образом, в учении о радиусах атомов, а также о межъядерных расстояниях и энергиях диссоциации молекул мы имеем, по-видимому, две различные загадки — хлорную для атомов, и фторную для молекул.

Еще более интересным оказывается обстоятельство, заметное при рассмотрении потенциальных кривых моле-

кул X_2 . Речь идет о магнитном расщеплении энергетических термов свободных атомов, очень малом в случае F и быстро возрастающем при переходе к Cl, Br, I и At (см. рис. 19). Это расщепление совсем особого рода по сравнению с тем, которое мы изучали на примере атомов C, N и O. Мы видели уже, что атомы C, N и O, имея постоянную конфигурацию электронов — соответственно $C\ 1s^2 2s^2 p^2$,

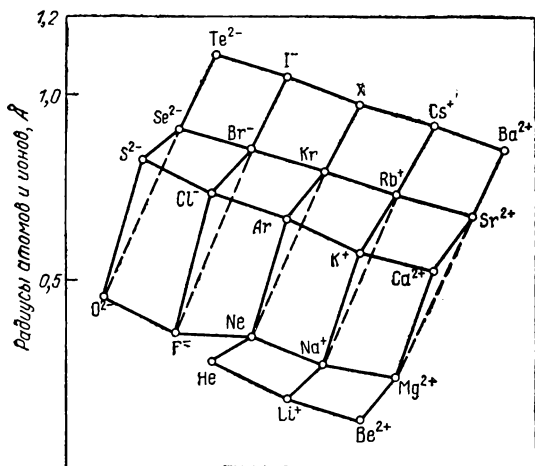


Рис. 23. Сопоставление радиусов нейтральных атомов инертных газов с радиусами катионов металлов и анионов галогенов и аналогов кислорода.

$N\ 1s^2 2s^2 p^3$ и $O\ 1s^2 2s^2 p^4$, могут иметь различное распределение по орбиталям P_x , P_y и P_z , а также разнообразные комбинации направлений спиновых векторов; это влечет за собою электростатическое расщепление данного терма на мультиплет уровней, довольно далеко отстоящих друг от друга. В атомах галогенов такого электростатического расщепления нет, но если не ограничиться фтором, ясной становится другая, магнитная форма расщепления, связанная со спин-орбитальным сопряжением.

Для того чтобы сказанное было яснее, приводим схематический график электростатических и магнитных расщеплений для конфигурации $3d^2$ (рис. 24).

На рисунке по вертикали отложена энергия, но без определенной шкалы, так как схема предназначена лишь

для качественного освоения порядка расположения и числа уровней.

Если бы взаимодействий между электронами не было, имелся бы единственный энергетический уровень, на котором пребывали бы $3d$ -электроны. При учете электростатических отталкиваний между электронами и учете

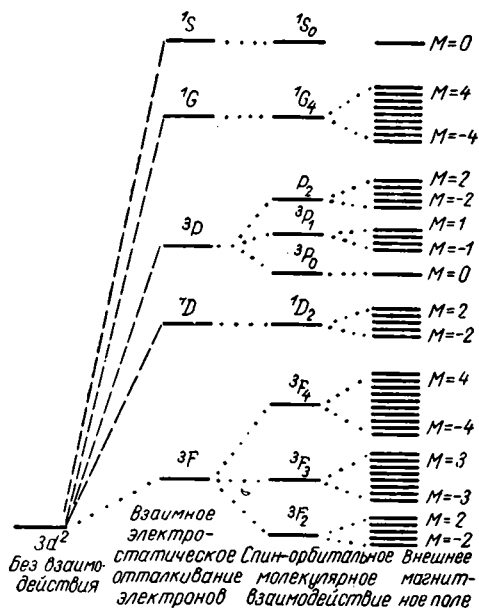


Рис. 24. Диаграмма расщепления уровней энергии для конфигурации d^2 (всего 45 уровней).

свойств электронных спинов, когда начинают действовать правила Гунда, получается расщепление на 5 уровней: $3F$, $1D$, $1S$, $3P$ и $1G$. Если учесть имеющееся в атоме спин-орбитальное магнитное сопряжение, появляется дальнейшее расщепление триплетных уровней, и всего получается их уже 9. Если наложить, кроме того, внешнее магнитное поле, мы получим 45 уровней.

В отсутствие внешнего магнитного поля, что обычно и бывает при химических реакциях, внутриатомные магнитные взаимодействия все же существуют и влияние их быстро увеличивается по мере движения в таблице элементов сверху вниз. Дело в том, что по мере увеличения заряда

ядра вращение электронов вокруг него делается все быстрее и быстрее, а вместе с тем растет и магнитный орбитальный момент. При большом моменте проявляется заметное сопряжение его со спиновым моментом того же электрона, а это отражается, в свою очередь, на энергетике атома, и происходит магнитное расщепление уровней, зависящее от соотношения в направлении орбитальных и спиновых магнитных векторов.

В случае элементов второго периода все это сказывается на энергетических уровнях очень мало; даже у фтора, стоящего в конце периода, магнитное расщепление достигает всего лишь 1,2 ккал. В последующих периодах по мере роста ядерного заряда явление становится все заметнее: в атоме хлора расщепление равно 2,5 ккал, для брома 10,5 ккал, а атом иода расщепляет свой внешний электронный терм на 21,7 ккал. В атоме At можно ждать также большого значения этой величины. Сказанное видно на рис. 19.

Магнитное расхождение первых возбужденных атомных уровней, практически отсутствующее у фтора и большое у иода, влияет на набор потенциальных кривых двухатомных молекул. Так, для хлора имеем столь небольшое магнитное расщепление, что минимум главного возбужденного состояния $B^3\Pi_{oi}^+$ приходится на ординату, лежащую ниже уровня невозбужденного атома. В силу этого репульсивная кривая $A^3\Pi_{oi}^+$ пересекает кривую $B^3\Pi_{oi}^+$ на высоте большого вибрационного числа. В случае брома минимум состояния $B^3\Pi_{oi}^+$ лежит уже на той же высоте, что и атомный уровень; поэтому репульсивная кривая пересекает кривую $B^3\Pi_{oi}^+$ при меньшем вибрационном числе.

Молекула иода имеет кривую $B^3\Pi_{oi}^+$, лежащую значительно выше первого атомного уровня, а потому репульсивная кривая пересекает кривую $B^3\Pi_{oi}^+$ при небольшом числе вибрационных квантов. Это, конечно, сказывается на вероятности безызлучательного перехода с метастабильного уровня $B^3\Pi_{oi}^+$ и процесса диссоциации молекулы I_2 .

Упрочнение катионной молекулы по сравнению с нейтральной понятно с точки зрения представлений об избытке электронов в последней (отрывается при ионизации один из антисвязевых электронов) и представляет харак-

терную, специфическую особенность всей группы галогенов. В равной степени понятно ослабление связи при переходе от нейтральной молекулы к анионной (добавляется антисвязевый электрон).

Несколько сложнее представить себе с полной ясностью смысл очень большого разупрочнения нейтральных молекул при переходе из основного состояния ${}^1\Sigma_{ou}^+$ к возбужденному триплетному состоянию ${}^3\Pi_{ou}^+$. Ясно, конечно, что речь идет об эндо-переходе одного из наименее прочно связанных внешних $p\pi^*$ -электронов на еще более внешнюю антисвязевую σ_u^* -позицию.

В известном смысле состояние ${}^3\Pi_{ou}^+$ приближается к состоянию X_2^- . В самом деле, например, для случая иода можем схематически написать:

$$I_2 {}^1\Sigma_o^+ | \text{---} | (5p\sigma)^2 (5p\pi)^4 (5p\pi^*)^4$$

$$I_2 | \text{---} | (5p\sigma)^2 (5p\pi)^4 (5p\pi^*)^4 (5p\sigma^*)$$

$$I_2 {}^3\Pi_o^+ | \text{---} | \underbrace{(5p\sigma)^2 (5p\pi)^4}_{\text{связевые}} \underbrace{(5p\pi^*)^3}_{\text{слабо антисвя- зевые}} \underbrace{(5p\sigma^*)}_{\text{сильно антисвя- зевые}},$$

т. е. в обоих случаях мы имеем по одному внешнему сильно антисвязевому $5p\sigma^*$ -электрону; только для I_2^- этот электрон просто прибавлен к нейтральному атому и ослабил в нем связь, а $I_2 {}^3\Pi_o^+$ электрон $5p\sigma^*$ появился за счет уменьшения числа $5p\pi^*$ -электронов на единицу. Так как, однако, $5p\sigma^*$ -электрон производит сильное разрыхляющее связь действие, а $5p\pi^*$ -электрон оказывает лишь слабое антисвязевое действие и в сущности играет главным образом роль несвязевого, то $I_2 {}^3\Pi_o^+$ близко по своей энергетике к I_2^- .

Таблица 14

Сравнение перехода нейтральных молекул галогенов к анионным молекулам X_2^- и к триплетным состояниям

Элемент	$r_e(X_2), \text{ \AA}$	$r_e(X_2^-), \text{ \AA}$	$r_e(X_2^3\Pi_{ou}^+), \text{ \AA}$
Cl	1,983	$2,6 \pm 0,1$	2,47
Br	2,28	$2,8 \pm 0,1$	2,66
I	2,66	$3,1 \pm 0,1$	3,02

Отметим, что и у других галогенов переход от нейтральных молекул к анионным, сопровождаемый значительным увеличением длины связи, ненамного лишь отличается в этом смысле от перехода синглетных нейтральных молекул к триплетным состояниям (табл. 14).

Конечно, молекула I_2^- немного прочнее, чем триплетная I_2 : на разрушение ее требуется $\sim 11,4$ ккал/моль, а для разрыва связи в I_2^- надо 12,4 ккал/моль.

Силловые постоянные триплетной и анионной молекул также близки.

Все указанные соображения играют существенную роль в явлениях люминесценции и ее тушении, а также в практических применениях когерентных источников света и несомненно, заметно влияют на протекание химических процессов. При этом, конечно, большое значение имеют правила запрета электронных переходов и пути снятия этих запретов.

Величина орбитального магнитного

момента существенна для реакционной и каталитической способности атомов и молекул, их содержащих.

На рис. 19 мы видим еще одну важную особенность, характеризующую влияние перехода от малых периодов системы к большим. Речь идет о влиянии атомных масс на колебательные кванты молекул. Мы обращаем внима-

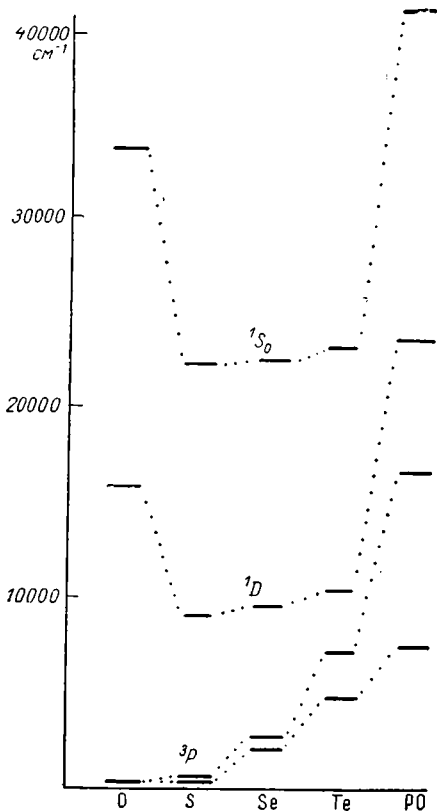


Рис. 25. Мультиплетное расщепление энергетических уровней атомов VI группы.

Общая картина в VI группе получается значительно более сложной, так как кроме магнитного тут действует и заметное электростатическое расщепление.

Аналогично можно рассматривать и поведение углерода и его гомологов (рис. 27), где магнитное расщепление по величине еще меньше, чем в V группе. Существенным

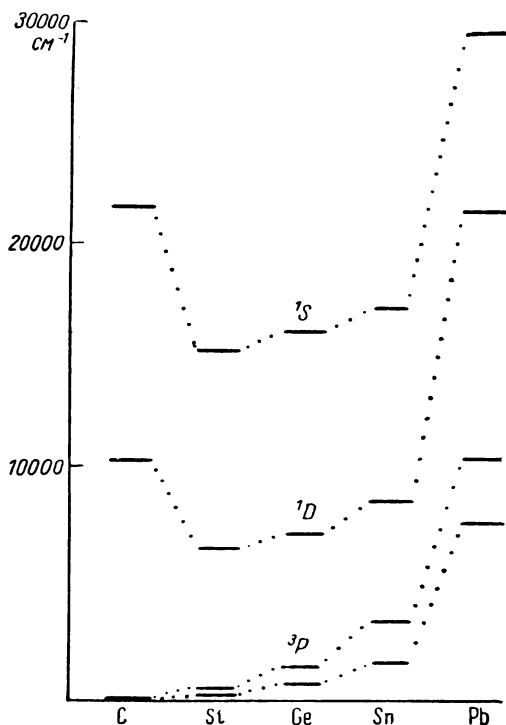


Рис. 27. Мультиплетное расщепление энергетических уровней в атомах IV группы.

обстоятельством оказывается заметный на рис. 25 и 27 немонотонный ход изменения атомных, а значит, и молекулярных уровней при рассмотрении определенного вертикального столбца системы. Этот факт сказывается и на ходе теплот образования соединений, так как валентное состояние атомов является средним статистическим набором мультиплетных уровней.

Так называемая вторичная периодичность в энтальпиях образования соединений, весьма вероятно, в какой-то мере отражает влияние спин-орбитального магнитного сопряжения.

Обратимся теперь к особым обстоятельствам, которые могли бы объяснить уменьшение энергии диссоциации F_2 по сравнению с Cl_2 .

Принимая во внимание вычисленные радиусы атомов и экспериментально измеренные межъядерные расстояния в молекулах галогенов, мы можем нарисовать схематическое изображение наложения электронных облаков при сближении свободных атомов друг с другом (рис. 28).

На рис. 28 видно, что расстояние между радиальными максимумами волновых P или S (в случае F) функций довольно велико (от 0,55 до 0,65 Å), очевидно из-за растягивающего молекулу действия антисвязывающих электронов. Прекрывание облаков все же оказывается при этом достаточным для образования одиночной средней прочности σ -связи.

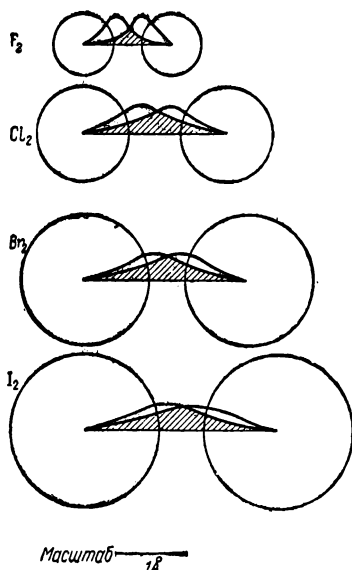


Рис. 28. Схематическое изображение молекул галогенов.

В силу больших длин связей появление даже небольших примесей добавочных π -связей, образуемых p -орбиталями, затруднено. Все же некоторая доля π -связывания предполагается существующей и в этих молекулах, в особенности в результате небольшого возбуждения электронов до d -состояния с его наклоненными навстречу друг другу лопастями облаков. В случае фтора, правда, участие d -состояний менее заметно из-за особенно большой энергии возбуждения.

Значения интегралов перекрывания в молекулах галогенов представлены в табл. 15.

Малые значения интегралов для F_2 отчасти отражаются и на приближенной схеме рис. 28. Учитывая в качестве

**Интегралы перекрывания σ и π орбиталей
в молекулах галогенов**

Элемент	Перекрывание σ -орбиталей	Перекрывание π -орбиталей
F_2	0,168	0,044
Cl_2	0,300	0,099
Br_2	0,311	0,092
I_2	0,311	0,096

упрощенного нулевого приближения к истине электростатические взаимодействия атомных ядер и электронных облаков в том их виде, в каком они присутствуют в свободных нормальных атомах, мы получаем значения, приведенные в табл. 16.

Таблица 16

**Потенциальная энергия молекул галогенов, вычисленная
в первом приближении с учетом только интеграла Кулона**

Название элемента	Потенциальная энергия взаимного отталкивания ядер $V_{п.п.}$ единицы Хартри—Фока	Потенциальная энергия взаимного отталкивания электронов $V_{е.е.}$ единицы Хартри—Фока	Потенциальная энергия притяжения электронов к ядру $V_{п.е.}$ единицы Хартри—Фока	Баланс потенциальной энергии или интеграл Кулона K	
				единицы Хартри—Фока	ккал
F_2	18,070	17,739	—35,826	—0,0165	—10,3
Cl_2	13,044	12,608	—25,720	—0,0685	—42,8
Br_2	11,354	10,966	—22,378	—0,060	—37,2
I_2	9,723	9,399	—19,170	—0,048	—30,0

Найденное нулевое приближение еще очень далеко от реального положения вещей. В самом деле, достаточно для этого сопоставить полученные значения величин K и экспериментальные энергии образования (табл. 17).

Полученные разности $D-K$ отвечают той доле энергии связи, которая не может быть объяснена без учета изменений, происходящих в электронных облаках свободных атомов при сближении их ядер до присущего ос-

Сравнение интеграла Кулона и экспериментальных значений энергии образования молекул галогенов

Элемент	K , ккал/моль	D , ккал/моль	$(D - K)$, ккал/моль
F_2	-10,3	-40	-29,7
Cl_2	-42,8	-57,1	-14,3
Br_2	-37,2	-45,4	-8,2
I_2	-30,0	-35,6	-5,6

новному состоянию молекулы межъядерного расстояния.

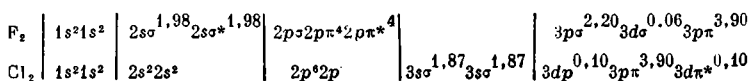
Разности эти носят название суммарного обменного эффекта; зависят они не только от соответствующей перестройки электронных облаков и связанного с этим изменения потенциальной энергии, но и от изменения кинетической энергии электронов.

Мы видим, что значение разности $D - K$ монотонно спадает от F_2 к I_2 ; спадают и величины интеграла Кулона в ряду Cl_2 , Br_2 , I_2 , а потому имеется и монотонное изменение D при переходе от хлора к бром и йоду.

Интеграл Кулона обладает, однако, для молекул F_2 аномально малой величиной, а потому значение D_{F_2} выпадает из монотонного ряда. Это обстоятельство еще раз говорит о том, что элементы типичного ряда (II периода системы) действительно принципиально отличны от элементов последующих строк системы.

Причина такого положения до сих пор неясна, а авторами, пытавшимися сделать ее наглядной или математически обоснованной, она была объяснена по-разному и с помощью довольно произвольных гипотез.

Одной из наиболее распространенных точек зрения все же оказывается та, которая считается с тезисом об очень малой склонности атомов фтора к возбуждению своих электронов до d -состояния, и наоборот, о заметной способности к этому атомов хлора, брома и йода, причем последний использует даже $4f$ -состояние. Эта теория ярко отражается и в формулах электронных конфигураций молекул галогенов:



В начале схемы как у F_2 , так и у Cl_2 стоят символы электронов, связанных практически с ядрами первого или второго атома галогена: в них отсутствуют значки σ или π . Затем идут связевые и антисвязевые орбиталы $2s\sigma$ у фтора и $3s\sigma$ — у хлора, компенсирующие друг друга. Наконец, появляются символы $2p\sigma$ - и $3p\sigma$ -электронов, в основном обуславливающих связь.

В случае F_2 каждая из двух вакансий орбитала $2p\sigma$ заселена не одним, а 1,02 электронами, причем имеющийся избыток взят путем возбуждения от орбиталов $2s\sigma$; в молекуле Cl_2 связевые орбиталы $3p\sigma$ и $3d\sigma$ в сумме заселены не двумя, а 2,26 электронами; избыток взят от орбиталов $3s\sigma$. Эта усиленная заселенность именно связевого орбитала, не компенсируемого антисвязевым орбиталом, и упрочняет молекулу хлора. Затем в символике молекулярных конфигураций стоят для фтора очень мало перекрывающие другу друга электроны орбиталов $2p\pi$ и $2p\pi^*$, а в молекулах фтора — аналогичные $3p\pi$ и $3p\pi^*$ с частично примешанными возбужденными электронами $3d\pi$ и $3p\pi^*$.

Связевой орбитал F_2 отвечает очень малому значению интеграла перекрывания, и только добавление обменного интеграла к кулонову усиливает связь до значения ~ 40 ккал/моль. Для Cl_2 , Br_2 и I_2 с усиленной заселенностью их связевых орбиталов, частичным возбуждением $p\sigma \rightarrow d\sigma$ и большим значением интеграла перекрывания уже не требуется столь большой помощи обменного интеграла, чтобы довести общую прочность связи до значений, слегка превышающих энергию разрыва молекулы фтора.

Интегралы перекрывания облаков $p\pi$, частично и в небольшой степени возбужденных до $d\pi$, очень малы, что характерно для уединенных пар электронов.

Интересно, что интеграл перекрывания связевых орбиталов Cl_2 растет по сравнению с F_2 , несмотря на увеличение длины связи.

Все сказанное говорит о том, как опасно предсказывать свойства молекул, не производя количественных вычислений, а также о том, как точны должны быть последние. Попытки объяснения полученных путем вычисления или эксперимента результатов нужно совершать осторожно и всесторонне обдумывать их.

Можно отметить также, что случай с энергией диссоциации F_2 настолько своеобразен, что его, по-видимому,

интересно было бы исследовать в свете проблемы о значении индивидуальности в химии.

Рассматривая молекулы галогенов, мы видели, что известные осложнения в ходе энтальпий их образования при движении в столбце системы могут в известной степени зависеть от вхождения в общий баланс d -состояний электронов внешней оболочки атомов.

Своеобразное преломление тезиса о постепенном включении влияния d - и f -состояний в баланс энергий молекул или отдельных атомов находим мы также и при изучении вертикальных столбцов системы, занятых щелочными и щелочноземельными металлами. Здесь мы имеем уже не частичное включение d -состояний в валентное облако, участвующее в связевом перекрывании, а сложную картину смещения d -уровней при ионизации атомов и соответственном уменьшении межэлектронных отталкиваний при переходе к ионам, лишенным внешних s -электронов. Последние, как известно, обладают облаком, проникающим глубоко в соседние с ядром области электронной оболочки атома, а потому отличаются большим экранирующим влиянием и особенно заметно снижают эффективный ядерный заряд. При отрыве s -электронов все энергетические электронные уровни сдвигаются к ядру, и это влияет на изменение конкурентной способности пустых s - и d -орбиталей по отношению к заселению извне — от атомов возможного донора электронов.

Если в случае иона Na^+ , образующего гидратную оболочку с частичным участием ковалентности в связи, может происходить акцепция некоторой доли электронного заряда лишь на $3s$ - и $3p$ -орбитали, ион K^+ может принять электронную долю не только на $4s$ -, но и на $3d$ -уровень. Ионы Mg^{2+} могут заселить при образовании комплекса с разнообразными лигандами свой $3s$ -орбитал, а ион Ca^{2+} , несомненно, использует в первую очередь $3d$ -орбитал.

До сравнительно недавнего времени принято было считать, что d -электронные состояния начинают играть роль как в строении электронных оболочек атомов, так и в образовании химических связей лишь начиная с элемента скандия; совершенно так же роль f -электрона сводили к химии лантаноидов и актиноидов.

Оказалось, однако, что значение участи d -и f -электронов в химии s - и p -элементов главных подгрупп не только существенно, но и весьма характерно. Так, теперь принимают, что элементы ряда $\text{Na} \dots \text{Ag}$ (а также K и Ca), не

имея в явной форме d -электронов в свободных своих атомах, в связях, ими образуемых, частично используют d -состояния. Такие элементы, как Sn, Sb, Te и I, оказались способными переводить некоторую заметную долю $5p$ -электрона в $4f$ -состояние.

Самое повышение координационных чисел атомов III периода и в особенности более глубоких периодов, а так-

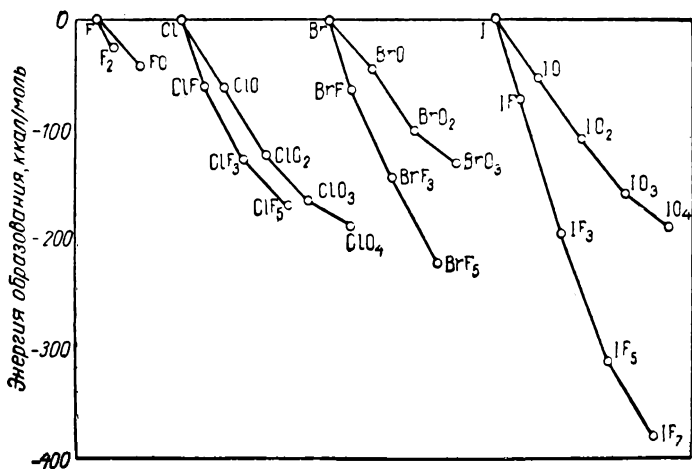


Рис. 29. Энергия образования газообразных молекул фторидов и оксидов галогенов из свободных атомов.

же признание участия в этих случаях гибридов $3p^3d$, $3p^3d^2$, $3p^3d^2f$, также говорят за себя и подтверждают тезис о постепенном вхождении в химию d - и f -состояний при движении в главных подгруппах системы сверху вниз. Эти обстоятельства заметно сказываются на энергиях образования связей, например оксидов и фторидов, что видно из рис. 29.

Создается уверенное общее впечатление даже о принципиальном изменении химической характеристики элементов при переходе от уникального по свойствам водорода к типичному ряду II периода, к III периоду, к средним (IV и V) и, наконец, к большим (VI и VII) периодам системы.

В этом смысле возникает вопрос о том, что особые общие черты различия органических соединений, излучавшихся в классический период (до вхождения в круг важ-

нейших интересов современной науки элементоорганических соединений), сводятся в значительной степени к тому, что четыре элемента органогена принадлежат именно к I и II периодам: в их химии нет тех многообразных особенностей, которые приходят в минеральную химию с расширением списка изучаемых элементов на всю систему и с исключением превалирующего значения в молекулах совершенно особого по своим свойствам углерода.

Этот элемент резкостью выражения своей индивидуальности напоминает нам уникальное положение, занимаемое в химии водородом. Углерод не только имеет малую атомную массу, малый ядерный заряд и малое значение магнитных орбитальных моментов своих электронов. В его атомах нет ни недостатка, ни избытка электронов, и он дает легкогибридную электронную оболочку sp^3 с ее высокой тетраэдрической симметрией; существование лишь одного $1s^2$ внутреннего электронного слоя создает условия малого отталкивания, производимого на внешние слои электронов, а потому атомы С малы и длина связей С—С также невелика. Это обстоятельство способствует прочности и кратности С—С-связей, а также делокализации электронов, что важно для образования устойчивых и разнообразных углеродных скелетов в мономерных молекулах. Находясь в середине ряда элементов II периода, углерод не имеет большой склонности давать ионные соединения даже с наиболее удаленными от него в этом ряду Li и F, а потому для органической химии характерна малая распространенность явлений солеобразования. Это свойство подчеркивается большим ионизационным потенциалом атомов углерода и малым их сродством к электрону. Водород, которым богаты молекулы углеводородов и их производных, способствует летучести соединений, уменьшая их межмолекулярные взаимодействия.

И все же для классической органической химии, кроме индивидуальных особенностей углерода и водорода, весьма характерна принадлежность H, C, N и O к числу легких атомов с ядрами малого заряда и с электронами, обладающими малым магнитным орбитальным моментом.

Остановимся в кратких чертах на особенностях атомов начала системы:

1. Малые массы, согласно законам квантовой механики, обуславливают большие значения колебательных квантов энергии в молекулах, образуемых легкими ато-

мами Н, С, N и О, а потому противодействуют разрыхлению молекул под влиянием тепловых столкновений, которые оказываются слишком слабыми для накопления молекулярных колебаний; это одна из причин замороженности органических реакций при невысоких температурах.

2. Малые массы атомов соответствуют большим скоростям поступательного движения молекул при данной температуре, а это влечет за собою кратковременность столкновений, что также делает реакции менее вероятными.

3. Малые заряды ядер отвечают сравнительно медленному орбитальному вращению электронов, а потому отвечают слабым магнитным внутриатомным полям. Между тем известно, что магнитные поля являются очень важным средством для снятия запретов, налагаемых на различные электронные переходы внутри атома или молекулы, а также между молекулами.

Слабость магнитных полей в органических молекулах служит препятствием ко многим электронным перестройкам внутри молекул и лишает их также в значительной степени каталитических свойств, что ведет к известной инертности органических соединений. Введение в органическую молекулу какого-либо более тяжелого атома сразу увеличивает скорости химических процессов.

В качестве примера приведем случай межмолекулярного переноса энергии с возбужденного триплетного уровня кетонов, образующихся при окислении углеводов на синглетный (флюоресцентный) уровень активаторов — производных антрацена. Константы скорости переноса энергии $K_{РА}$ для антрацена, алкил- и фенилантраценов из-за несоблюдения правил отбора (запрет перехода с триплетного на синглетный уровень) малы и не превышают 10^7 л/(моль · сек), но при введении более тяжелых атомов заместителей (хлора и, в особенности, брома с их магнитными, снимающими запрет полями) константа $K_{РА}$ растет весьма заметно. Так, для дибромантрацена она близка к 10^9 л/(моль · сек).

Атомы галогенов усиливают взаимодействие спинового и орбитального магнитных моментов электронов; в грубом приближении вклад атома можно принять выражающимся величиной ξ_i^2 , где ξ — радиальная часть матричного элемента оператора спин-орбитального взаимодействия. Эти величины, измеренные для изолированных атомов, представлены в табл. 18.

Сравнительная характеристика спин-орбитального сопряжения в изолированных атомах галогенов

	C	H	Cl	Br
$\xi, \text{см}^{-1}$	28	28	587	2460
$\xi, \text{ккал}$	0,08	0,08	1,65	7,2

В присутствии галогенов увеличивается примерно в одинаковой степени вероятность не только межмолекулярного перехода, о котором шла речь, но и вероятность внутримолекулярного триплетно-синглетного перехода.

Мак-Клур вычислил, что средние времена существования триплетных состояний молекул в зависимости от того, каким является самый тяжелый атом, входящий в их состав, будут:

Тяжелый атом	C	N	O
Время жизни метастабильного триплетного состояния, сек	0,003	0,0004	0,0001

Из этого сопоставления видно, что даже и среди легких атомов имеется градация и уже атом азота действует раз в 8 лучше углеродного, а атом кислорода — даже в 30 раз.

Другим примером снижения времени существования возбужденных триплетных состояний могут служить величины для металлозамещенных дибензоилметанов:

Заместитель	Al	Sc	Y	La
Время жизни, сек	0,5	0,3	0,24	0,09

Обнаружено было также большое влияние на синглетно-триплетные переходы присутствия парамагнитных ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} по сравнению с диамагнитными Mg^{2+} и Zn^{2+} .

Из сказанного ясно, что классическая органическая химия должна по реакционной и каталитической способности своих объектов принципиально отличаться от элементорганики, т. е. от химии молекул, содержащих более тяжелые атомы.

Кроме магнитных моментов на реакционной способности сказываются моменты электрические — квадрату-

польные и особенно дипольные. Последние проявляются особенно заметно в молекулах низкой симметрии и там, где имеется несовпадение симметрии ядерной структуры и электронного строения. Подобный случай мы имеем как раз для молекулы H_2O , где тетраэдрическая высокая симметрия электронного строения с гибридными sp^3 -облаками не совпадает со значительно более низкой симметрией ядерной структуры уголкового типа; две из четырех электронных позиций на вершинах тетраэдра лишены положительно заряженных центров и отвечают тому, что принято называть уединенными парами электронов. В результате H_2O имеет дипольный момент и является молекулой с высокой способностью возмущать электронное строение других молекул, что связано, в свою очередь, с большой каталитической и реакционной способностью.

Таким образом, очевидно, не все молекулы, построенные из легких атомов, будут сравнительно инертны (наподобие метана). Характеризуя простейшие органические соединения, правильно сказать, что для них в основном существенно присутствие легких атомов, но этого, конечно, недостаточно для понимания особенностей углеводородов и их производных: несомненно, индивидуальные свойства углерода, порождающего прочные связи и высокую тетраэдрическую симметрию в молекулах, а также близость по порядку величины значений сродства углерода как к водороду, так и к кислороду — все это имеет первостепенное значение.

Следует, кроме того, отметить также малую склонность углерода к участию d -состояний в связях, им образуемых, — свойство, характерное для элементов II периода. Молекулы CCl_4 так же, как и CH_4 , имеют высокую тетраэдрическую симметрию и сравнительно инертны при невысоких температурах. Но уже молекулы SiCl_4 имеют, как теперь показано, несколько иное строение и потенциальную возможность приобрести примесь d -состояний в своих связях: между вершинами тетраэдра SiCl_4 как бы просвечивает возможность зарождения облаков, отвечающих октаэдрической симметрии с примесью d -электронов в гибридных связях. В результате SiCl_4 гидролизуются водой.

Подводя итог всему сказанному, мы начинаем понимать сравнительную инертность соединений углерода, в частности замороженность процессов изомеризации, а также полимеризации мономеров.

Стоит, однако, сдвинуться в системе от позиции углерода хотя бы к кремнию, сейчас же пропадает из-за удлинения связей и повышения координационных чисел способность давать кратные связи, а сами σ -связи ослабевают; появляются дипольные моменты и стремление к использованию d -состояний при октаэдрической координации; способность к конденсации (из-за выгоды увеличения координационного числа) также растет, чему примером служит SiO_2 по сравнению с газообразным CO_2 .

Переходя от I и II к III и последующим периодам системы, мы должны указать на принципиальную разницу открывающейся общей картины по сравнению с богатейшим по разнообразию и глубокому содержанию частным случаем органической химии.

Не говоря уже о более широком диапазоне атомных масс, растущих симбатно с ядерными зарядами, а также о довольно сложной, многоэлектронной проблеме энергетических термов внешних электронов, характеризуемой вторичной периодичностью, мультиплетным внутриатомным расщеплением и расщеплением в поле лиганд, мы встречаемся с проблемой металлического состояния, с большим богатством катионного и анионного генезиса, широким набором дипольных моментов и даже связей ионного характера, а также с многообразными проявлениями других специфических типов связеобразования.

Особенно существенно при этом то, что вместе с использованием вакансий третьего и последующих околоядерных слоев электронные конфигурации начинают включать в себя четырехлопастные d - и еще более сложные по форме своих пространственных облаков шестилопастные f -состояния. Одновременно изменяются и типы гибридизации электронов со все большим участием в них именно d - и f -состояний. При этом повышаются координационные числа и появляются соединения, формулы которых уже нельзя полностью уложить в обычную схему ступеней окисления и восстановления.

Начиная с IV периода в системе появляются вставные декады d -элементов, а в VI и VII периодах — даже вставные ряды f -элементов. Эти обстоятельства делают как растворную, так и высокотемпературную химию элементов больших периодов особенно своеобразной и резко отличной от химии малых периодов, и, в частности, от органической химии. Отличия эти лежат как в области строения молекул, кристаллов, расплавов и стекол, так

и в теории равновесий, а также реакционных и каталитических способностей в широком интервале температур и давлений, при наложении разностей потенциалов, в присутствии фазовых границ раздела и т. д.

Особенно интересны гетерогенные равновесные системы со многими компонентами и обширнейшая область комплексных и элементоорганических соединений, а также неорганических катализаторов.

Нам представляется, что перспектива дальнейшего развития химии в значительной мере лежит в направлении сближения органики с минеральной химией сперва в области элементоорганической химии, а затем и биохимии, в развитии и понимании которой участие атомов элементов средних и больших периодов, по-видимому, будет особенно важным.

Пока в биохимии только начинают изучать роль микроэлементов в процессах жизни, например присутствие тяжелых атомов в составе витаминов и других ответственных в ряде жизненных процессов сложных многоатомных образований.

Настанет, однако, пора более глубокого понимания всех особенностей, вносимых в учение о жизни сложными, тяжелыми атомами с их многолопастными орбитальными облаками, магнитными и электрическими моментами, а также многими еще не открытыми до сих пор тайнами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менделеев Д. И. Фарадеевское чтение. Спб., издание Фроловой, 1889.
2. Хойл Ф. Галактики ядра и квазары. Перев. с англ. М., «Мир», 1968, стр. 141.
3. Kaufman M. et al. J. Chem. Phys., 43, 951 (1965).
4. Buenker R. J. et al. J. Chem. Phys., 46, 2031 (1967).
5. Bender C. F., Davidson E. K., J. Chem. Phys., 46, 3314 (1967).
6. Bader R. F., Hemmeker W. H., J. Chem. Phys., 46, 3348 (1967).
7. Wilse O., Robinson J. Chem. Phys., 572 (1967).
8. Beandes C. F., Davidson E. K., J. Chem. Phys., 46, 3315 (1967).

ТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Д. Н. Трифонов

В этой статье мы рассмотрим два вопроса, которые имеют к синтезу новых элементов отношение самое непосредственное: 1) размещение тяжелых элементов (с $Z > 89$) в периодической системе и 2) возможность прогнозирования свойств новых синтезируемых элементов.

Первая из этих проблем берет свое начало с момента возникновения представлений о втором «редкоземельном семействе» в менделеевской таблице. Подобные представления в течение долгого времени являлись в достаточной степени абстрактными, поскольку не было никакой ясности относительно существования в природе элементов тяжелее урана. Имелись лишь некоторые основания предполагать, что какое-то количество трансурановых элементов может быть обнаружено в земных минералах. Поэтому обсуждение вопроса о втором «редкоземельном семействе» велось лишь в плане предположений о возможной структуре конца периодической системы.

Впервые конкретные соображения по указанному поводу были сформулированы в 1921—1923 годах Н. Бором, согласно которому второе «редкоземельное семейство» вовсе не должно было начинаться с тория, подобно тому как аналогичное семейство лантаноидов (первое редкоземельное семейство) начинается с церия.

В построении формальных моделей атомов Бор широко опирался на менделеевскую периодическую систему, на совокупность накопленных данных о химических свойствах элементов и закономерностях их изменения. С этой точки зрения торий, протактиний и уран с их разнообразным химизмом следовало рассматривать в качестве аналогов элементов IV—VI групп периодической системы соответственно, а не в качестве первых трех представителей нового «редкоземельного» ряда. Именно поэтому, обсуждая возможную структуру седьмого периода таб-

лицы, Бор полагал, что второе «редкоземельное» семейство должно начинаться у элементов с $Z \geq 93$. Бор, далее, предсказывал, что энергия связи электронов на квантовых уровнях $5f$ и $6d$ у атомов элементов, непосредственно следующих за торием, будет приблизительно одного порядка; это и находит отражение в специфическом, по сравнению с легкими лантаноидами, химизме тория, протактиния и урана.

Вслед за Бором целый ряд ученых на протяжении почти двух десятилетий делали попытки теоретическим путем оценить значение нижней границы второго «редкоземельного» ряда. Поскольку подобная теоретическая задача являлась весьма сложной, то и выводы оказывались разноречивыми.

Результаты, полученные различными авторами, суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Предположения о начале второго «редкоземельного» семейства

Авторы	Порядковый номер первого $5f$ -элемента	Источник	Авторы	Порядковый номер первого $5f$ -элемента	Источник
Р. Свинне, 1925	90	[1]	Т. Ву, С. Гаудсмит, 1933	93	[6]
И. Сигура, Г. Юри, 1926	95	[2]	В. Гольдшмидт, 1934	91—93	[7]
Дж. Макленнан и др., 1926	90	[3]	Ж. Перрен, 1935	90	[8]
С. Дэшман, 1928	90	[4]	Г. Виллар, 1940	90	[9]
В. Карапетов, 1930	93	[5]	М. Гёпперт-Майер, 1941	91—92	[10]

Тем не менее все эти попытки не оказали какого-либо влияния на сложившиеся представления о структуре седьмого периода. Химики почти единодушно рассматривали торий, протактиний и уран в качестве тяжелых аналогов гафния, тантала и вольфрама, т. е. как типичные d -элементы. Более того, существовавшие представления о возможных свойствах ближайших трансуранов также исходили из вероятной принадлежности последних к пе-

реходным $6d$ -элементам, в связи с чем элементы с $Z = 93 \div 97$ трактовались как аналоги рения, осмия, иридия, платины, золота соответственно. Подобного рода убеждения сыграли определенную негативную роль при попытках химической идентификации продуктов последовательных β^- -распадов урана, облученного медленными нейтронами [11—13].

Отмеченная ситуация исторически чрезвычайно любопытна в плане оценки «предсказательной способности» периодической системы. Эта способность, столь ярко подтвердившаяся в XIX столетии (открытие элементов, предсказанных Менделеевым), не менее четко выявилась и в XX столетии (открытие гафния и рения). Однако применительно к прогнозированию свойств трансурановых элементов она не сыграла на первых порах определенной роли. С одной стороны, в течение 20-х годов периодическая система получила сначала формальное, а затем и достаточно строгое квантовомеханическое обоснование; именно структурные моменты позволяли предполагать существование в седьмом периоде семейства $5f$ -элементов, сходного с $4f$ -семейством в шестом. Но, с другой стороны, образно говоря, «путали карты» изученные химические свойства тория, протактиния и урана, не дававшие оснований рассматривать эти элементы в качестве аналогов церия, празеодима и неодима. Собственно, всякие дискуссии были беспредметны, коль скоро не были обнаружены в природе трансурановые элементы и не были изучены основные черты их химического поведения. Поэтому только успешный синтез нептуния, плутония, америция и кюрия и исследование их свойств позволили подойти к вопросу о структуре седьмого периода с практических позиций. Анализ свойств первых трансурановых элементов привел Г. Сиборга в 1945 году к формулировке основных принципов так называемой актиноидной концепции.

Проследим эволюцию этой концепции, поскольку, во-первых, объективная ее оценка чрезвычайно существенна для решения проблемы структуры седьмого периода менделеевской таблицы, а, во-вторых, несомненно, что встречающиеся в литературе стремления рассматривать актиноидную концепцию как единственное решение указанной проблемы ныне вступили в противоречие с действительным положением вещей.

С этой целью обратимся к первым работам Сиборга, в которых были сформулированы представления о ряде

актиноидов* [14—16]. Вот, что пишет Сиборг: «Хотя первые члены переходного ряда 90—96 (^{90}Th и ^{91}Pa), где заполняется оболочка $6d$, обнаруживают большое сходство по химическим свойствам с первыми членами переходного ряда ^{40}Zr и ^{41}Nb , где заполняется оболочка $4d$, но следующие элементы, ^{93}Np и ^{94}Pu , уже не обнаруживают никакого сходства с ^{95}Re , ^{96}Os или элементом 43 и ^{44}Ru . Это позволяет предположить, что заполняется электронная оболочка $5f$. Но на основании одних только химических данных нельзя установить, является ли первым членом такого ряда уран... Мы выдвинем здесь гипотезу о том, что ряд типа редких земель начинается с актиния, так же как ряд лантанидов начинается с лантана. Поэтому мы можем назвать новый ряд «актинидами» и предположить, что первый $5f$ -электрон появляется у тория».

Для иллюстрации высказанной гипотезы Сиборг приводит вариант таблицы элементов, в которой впервые «ряд актинидов» расположен внизу подобно «ряду лантанидов».

Далее Сиборг подчеркивает следующие важные моменты: 1) «характерной для этого ряда (актиноидов.— *Д. Т.*) степенью окисления (т. е. степенью окисления, которую проявляют элементы, содержащие семь и четырнадцать $5f$ -электронов) является степень окисления, равная III» и 2) для урана, нептуния и плутония «электронная конфигурация может меняться при переходе от соединения к соединению и даже при изменении физического состояния данного вещества», поскольку «энергия, необходимая для перехода из одной электронной оболочки в другую ($6d$ или $5f$.— *Д. Т.*), может быть порядка энергий химической связи».

В итоге Сиборг приходит к выводу, что «ряд актинидов отличается по своим химическим свойствам от ряда редких земель... тем, что первые члены этого ряда легче окисляются до степени окисления выше III», но «с рос-

* В научной литературе наряду с терминами «лантаноиды» и «актиноиды» довольно широко распространены «лантаниды» и «актиниды». Нам представляется более этимологически правильным первый вариант [17], хотя, быть может, оба варианта ныне являются скорее традиционными, нежели удовлетворительно отражающими свойства соответствующих элементов. В дальнейшем изложении мы будем пользоваться как тем, так и другим вариантом, в зависимости от употребления их различными авторами.

том атомных номеров элементов в ряду увеличивается стабильность низких степеней окисления и, особенно, степени III». Сиборг рассматривает в качестве наиболее существенного критерия помещения в ряд актиноидов тяжелых элементов «вероятное наличие семи 5f-электронов в трижды положительном кюрии, а не появление первого 5f-электрона у тория». Резюмируя свои соображения, Сиборг заключает, что «к другому взгляду можно прийти только при исследовании трансурановых элементов».

Процитированные высказывания автора актиноидной концепции объективно позволяют сделать ряд важных выводов.

Во-первых, даже в 1945 году сам Сиборг уже отмечал отсутствие строгого подобия между рядами актиноидов (подчеркнем, что к этому времени было известно лишь четыре трансурановых элемента и о сколь-либо полной изученности их свойств не могло быть и речи) и лантаноидов, что уже само по себе противоречит взглядам тех исследователей, которые стремились и стремятся абсолютизировать актиноидную концепцию, рассматривая семейство 5f-элементов в структурном отношении аналогичным семейству 4f-элементов.

Во-вторых, тот же Сиборг не исключал возможности появления «других взглядов» в результате дальнейшего изучения трансурановых элементов. Уже вскоре после вышеупомянутых работ он совместно с А. Уолом провел систематическое изучение химических свойств следовых количеств нептуния и плутония с целью найти более определенные доказательства для одной из двух возможностей: 1) эти элементы являются соответственно экарением и экаосмием и 2) они состоят членами семейства элементов какой-либо из групп, начиная с III и кончая VI. Любопытно, что авторами не исключалась вероятность существования нептуния и плутония и в степени окисления VII и даже VIII [18]. Результаты исследования привели авторов к убеждению, что нептуний и плутоний нельзя отнести к аналогам рения и осмия. Все это, а также неудачные эксперименты по получению шестивалентных производных америция и кюриия укрепили Сиборга в убеждении о правомерности высказанной им гипотезы, и в 1949 году он уже вполне определенно утверждал, что имеется семейство 5f-элементов, родоначальником которого является актиний [19]. Одновременно им было высказано предположение, основанное на актиноидной кон-

цепции, о существовании степени окисления IV у элемента 97 (вскоре подтвердившееся). Именно с этого момента гипотеза Сиборга получила широкое признание. В течение последующих 15 лет были осуществлены синтезы транскюриевых элементов ($97 \div 103$) и проведены исследования их свойств; в особенности постоянство и относительная стабильность степени окисления III в значительной мере подкрепляли позиции актиноидной концепции. Различными учеными приводилось много доказательств правомерности выделения семейства актиноидов; их рассмотрение выходит за рамки настоящей работы, можно указать несколько обзоров [20—22], где эти доказательства подробно обсуждаются.

Таким образом, актиноидная концепция представляет собой одно из решений проблемы места тяжелых элементов в периодической системе, — одно, но не единственное. Роль этой концепции в деле синтеза новых элементов и изучения их свойств велика и общепризнана. Наконец, выделение семейства актиноидов выглядит, казалось бы, весьма удачным в плане общей структуры периодической системы, но именно последний момент и является наиболее противоречивым во всей актиноидной концепции.

Здесь мы сделаем небольшое историческое отступление.

За столетнюю эволюцию периодической системы перед ней не раз возникали трудности, которые определенный период времени казались неразрешимыми и чуть ли не подрывали устой периодической системы. Так было в отношении открытия плеяды благородных газов; для них, действительно, не «предусматривалось» место в менделеевской таблице. Так было, далее, после обнаружения явления радиоактивности, когда за несколько лет ученые нашли более 30 радиоактивных веществ и всю эту совокупность негде было размещать в таблице. Так, наконец, было с проблемой редкоземельных элементов, чье место в менделеевской системе и до сих пор остается дискуссионным. Но так или иначе, все эти трудности удалось преодолеть. Благородные газы образовали самостоятельную нулевую группу, что весьма логичным образом способствовало упрочнению структуры таблицы. Проблема множества радиоактивных веществ разрешилась благодаря открытию изотопии и формулировке правила сдвига. Что же касается места редкоземельных элементов, то

размещение 14 лантаноидов в одной клетке с лантаном, при всей очевидной искусственности такого приема [17, 23], тем не менее подчеркивает определенную, не имеющую прецедентов, близость свойств этих элементов. Проявляемые же ими аномальные степени окисления являются именно исключением из общего правила, притом исключением, основанным на закономерностях изменения электронных конфигураций атомов в интервале $Z = 57 \div 71$. Мы можем говорить о специфике изменения свойств элементов 4f-семейства точно в таком же плане, как мы говорим о специфике s-, p- и d-элементов.

Таким образом, все перечисленные трудности, вставшие перед периодической системой, так или иначе разрешались, причем эти решения в целом не вступали в противоречие с принципами построения и общим духом менделеевской классификации элементов, хотя в случае редкоземельных элементов и благородных газов (после успешного синтеза химических соединений криптона, ксенона и радона) вопрос нельзя считать решенным окончательно, да и вряд ли полностью удовлетворительное решение может быть найдено.

Но когда мы переходим к проблеме размещения тяжелых элементов, то вынуждены констатировать, что здесь периодическая система столкнулась с трудностью, об успешном преодолении которой было бы преждевременно говорить. Даже если учесть все безусловно заслуживающие внимания аргументы в пользу актиноидной концепции, все-таки уже само вычленение в системе семейства актиноидов и уподобление его семейству лантаноидов является, строго говоря, небезупречным приемом.

По всей видимости, необходимо различать две стороны дела. Одну — когда мы рассматриваем определенную совокупность элементов, расположенных в их естественном ряду между актинием и курчатовием, оцениваем электронные конфигурации соответствующих атомов в нейтральном, невозбужденном состоянии, устанавливаем определенную последовательность изменения свойств по мере увеличения Z ; другую — когда мы, основываясь на сделанных выводах, пытаемся найти для этой совокупности определенное место в менделеевской таблице, которое бы должным образом отражало свойства этих элементов. Обе стороны дела тесно связаны, но подход к ним тем не менее должен быть различным. То, что в интервале порядковых номеров $89 \div 103$ существует своеобразное се-

мейство элементов, — факт несомненный. Однако размещение этого семейства в периодической системе, осуществляемое по сути дела тем же приемом, какой использован для лантаноидов, заслуживает критики, ибо размещение тяжелых элементов, принятое в соответствии с актиноидной концепцией, фактически означает следующее: 1) семейства актиноидов и лантаноидов рассматриваются как аналогичные в той хотя бы степени, как мы можем говорить о сходных семействах $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -элементов; 2) предполагается (если это не оговорить специально), что характер изменения свойств у актиноидов с ростом Z в целом такой же, как и в случае лантаноидов. Но тем самым не находит отражения существеннейшее обстоятельство: факт несомненного различия в химическом поведении легких лантаноидов и актиноидов. Конечно, и в каждом из d -семейств мы наблюдаем вполне явные различия в особенностях химизма элементов, входящих в каждое из них; однако эти различия не столь велики, чтобы можно было бы хоть в малейшей степени оспаривать размещение данных совокупностей элементов в таблице. Наконец, закономерное чередование аномальных валентностей у лантаноидов легко передается с помощью сравнительно простого приема — построения периодической систематики редкоземельных элементов, что было предложено и обосновано В. Клеммом еще много лет назад [24—26].

Между тем для актиноидов подобную систематику при всем желании сконструировать нельзя, поскольку понятие об аномальных валентностях в этой области периодической системы далеко не однозначно. У лантаноидов преобладание и стабильность степени окисления III есть общее правило; что касается актиноидов, то хотя у них и проявляется определенная тенденция к стабилизации трехвалентного состояния, в особенности у транскюриевых элементов, она не выражена столь же отчетливо. Новейшие исследования в области тяжелых актиноидов (об этом речь пойдет дальше) заставляют с осторожностью подходить к оценке указанной тенденции.

Эволюция актиноидной гипотезы, главным образом после успешного синтеза серии транскюриевых элементов, проходила так, что она заняла доминирующее положение среди всех прочих идей о размещении в таблице тяжелых элементов. Решающую роль в этом обстоятельстве сыграло то, что химическая идентификация берклия,

калифорния, эйнштейния, фермия, менделевия проводилась (и весьма успешно) в полном согласии с постулатами актиноидной концепции. Более того, без руководящего значения последней изучение свойств перечисленных элементов оказалось бы делом чрезвычайно сложным. Подобный триумф как бы отодвинул на задний план все те противоречия, которые заключались в способе размещения актиноидов в периодической системе.

Между тем уже вскоре после опубликования цитированных выше работ Сиборга возникло новое направление во взглядах на структуру седьмого периода таблицы. Это направление связано с именем М. Гайсинского.

В 1949 году Гайсинский подробно рассмотрел вопрос о положении цис- и трансурановых элементов в периодической системе и первым высказал ряд возражений против актиноидной гипотезы [27]. С его точки зрения, актиний, торий, протактиний и уран не только «являются истинными гомологами предшествующих им элементов в соответствующих группах, но и в наиболее устойчивых окислительных состояниях заметно отличаются друг от друга». Поэтому, по Гайсинскому, «классификация трех цисурановых элементов с ураном в новую редкоземельную серию, называемую актиноидами, ... противоречит смыслу первой редкоземельной серии, лантаноидов», и правильнее ставить вопрос о выделении пентады элементов (уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий), подобной триадам переходных *d*-элементов. Резюме состояло в следующем: «вопрос о существовании редкоземельной серии в седьмом периоде... должен быть рассмотрен с точки зрения общей эволюции химических свойств элементов во всей периодической системе».

Высказанная идея получила более четкое оформление в работе М. Гайсинского в 1950 году: «группа элементов, которая начинается ураном, имеет собственное химическое лицо и представляет в периодической системе оригинальную серию, серию *уранидов*, которую следует записывать внизу таблицы, как это обычно делают для лантанидов. Присоединять цисурановые элементы Ac, Th, Pa к этой серии и рассматривать ее как однородное семейство, химически аналогичное лантанидам, — значит порождать достойный сожаления беспорядок и наносить ущерб роли периодической системы как руководителю, сложному, но надежному, в лабиринтах неорганической химии» [28].

В этих словах заключается первоначальная формулировка гипотезы Гайсинского о структуре седьмого периода, которая получила название уранидной.

Продолжая развивать свои взгляды, Гайсинский в 1953 году высказал чрезвычайно важный тезис, что «распределение периферических электронов в атоме не всегда оказывается достаточным для характеристики химического поведения элементов и установления их места в периодической системе» [29]. К анализу этого тезиса мы обратимся далее; здесь же только подчеркнем, что, по Гайсинскому, наличие в атомах цис- и трансурановых элементов того или иного количества $5f$ -электронов отнюдь не является аргументом в пользу аналогии их с лантаноидами. Напротив, для установления такой аналогии в каждом конкретном случае необходимо принципиальное рассмотрение фундаментальных химических свойств (максимальная валентность, относительная устойчивость различных степеней окисления и т. п.). Основываясь на высказанном тезисе, Гайсинский конкретизировал свои представления о структуре седьмого периода, в котором особенно отчетливо проявляется сложная эволюция химических свойств:

1) элементы от франция до урана нормально размещаются в группах от I до VI;

2) нептуний, плутоний, америций характеризуются четкой аналогией с ураном и вместе с ним образуют группу *уранидов*;

3) после кюрия имеет место предпочтительность степени окисления III и начинается группа *кюридов*, свойства которых оказываются подобными свойствам гадолиния, тербия, диспрозия и т. д.

Характеризуя свою классификацию тяжелых элементов, Гайсинский подчеркивал, что она, «несмотря на сложность, остается верной духу периодической системы, целью которой является выразить возможно полнее основные химические свойства элементов и указать на их аналогии и различия» [30].

Интересно заметить, что в 1957 году Сиборг, обсудив все экспериментальные и теоретические данные, касающиеся свойств плутония, америция и кюрия, пришел к выводу, что «эти элементы образуют систему, подобную самарию, европию и гадолинию» [20]. Если исключить отсюда «момент аналогии» соответствующих актиноидов и лантаноидов и рассматривать особенности изменения

свойств в каждом из рядов (т. е. Sm—Eu—Gd и Pu—Am—Cm), то можно заметить определенную корреляцию вывода Сиборга с уранидной концепцией Гайсинского.

Мы можем, таким образом, констатировать, что намеченные ранее две стороны дела (т. е. анализ изменения свойств элементов в пределах $Z = 89 \div 103$ и размещение этих элементов в таблице) находятся у Гайсинского в достаточно удовлетворительном согласии, хотя с чисто структурных позиций выбранный им прием размещения трансурановых элементов более сложен и не столь нагляден по сравнению с актиноидной концепцией. Однако соображения наглядности бывают иногда полезными для учебных целей, но далеко не всегда правильно передают суть дела.

В последние годы исследования трансурановых элементов продолжали развиваться чрезвычайно широко, и можно отметить тот любопытный факт, что некоторые из них изучены с такой степенью полноты, которая не достигнута еще по отношению к ряду обычных, особенно редких элементов. Разработка ядернофизических методов накопления весовых количеств транскюриевых элементов несомненно приведет ко многим важным открытиям в этой пока что довольно загадочной области. Если же оценивать в целом достигнутые за последнее время результаты, то позволительно будет заметить, что они оказывают определенное влияние на оба направления взглядов о структуре седьмого периода. Например, получение соединений нептуния и плутония в степени окисления VII [31, 32] лишний раз подчеркнуло ограниченность актиноидной концепции в отношении размещения легких актиноидов и явилось определенной поддержкой уранидной концепции*. По-видимому, справедливо мнение, не раз высказывавшееся Гайсинским [30, 33], что уран и непосредственно следующие за ним элементы (ураниды) занимают промежуточное по своим свойствам положение между лантаноидами и переходными *d*-элементами. В этом отношении целесообразно проведение сравнительного исследования высших степеней окисления нептуния и плутония, с одной стороны, рения и осмия с другой.

* Как сообщил В. И. Спицын в докладе на X Менделеевском съезде (Ленинград, 23—26 сентября 1969 года), предварительные эксперименты свидетельствуют о возможности получения америдия в степени окисления VII.

Успех синтеза соединений Np (VII) и Pu (VII) побудил В. И. Спицына, Н. Н. Крота и А. Д. Гельман выступить с новым предположением о месте трансурановых элементов в периодической системе [32]. По мнению этих авторов, сам факт указанного синтеза свидетельствует о недостаточности как актиноидной, так и уранидно-кюридной концепции, и следует поэтому ввести понятия об уранидном и актиноидном состояниях урана и трансурановых элементов. Подобный подход представляется нам в достаточной степени реалистичным. Этого, однако, нельзя сказать по поводу идей упомянутых авторов о размещении названных элементов в таблице. Так, для нептуния предполагается место в седьмой группе, притом в дополнительной (второй побочной) подгруппе; аналогичным образом обосновывается место плутония в побочной подгруппе восьмой группы. Что же касается кюридов, то для них молчаливо подразумевается место в третьей группе; вопрос о размещении америция вообще не обсуждается. Однако описанный прием выглядит конструктивно чрезвычайно сложным и, кроме того, не отличается особой новизной: выделение второй побочной подгруппы (для размещения в системе 4f- и 5f- элементов) неоднократно уже предлагалось (А. П. Фаустов, П. Шенк, В. К. Григорович и др.).

Далее, недавно была экспериментально обнаружена неожиданно большая устойчивость степени окисления II в водных растворах у некоторых транскюриевых элементов: 1) аномально большая скорость восстановления калифорния на ртутном катоде по сравнению с более легкими элементами [34]; 2) аналогичный эффект наблюдался в еще большей степени для эйнштейния и фермия [35]; 3) легкость восстановления менделевия в кислой среде до Md^{2+} [36]; 4) показано, что для элемента 102 двухвалентное состояние в растворе является наиболее устойчивым и трехзарядный ион может быть получен только действием сильных окислителей [35]. Все эти результаты в равной степени не очень-то согласуются как с актиноидной концепцией (в отношении тяжелых актиноидов), так и с представлениями о кюридах, ибо не исключено, что элементы с $Z = 97 \div 103$ окажутся куда более «гибкими» в своем химизме, чем это кажется в настоящее время.

Какие же выводы могут следовать из вышеизложенного? Подчеркнем, что речь идет не о том, чтобы принять

одну из двух концепций или пользоваться обеими, беря наиболее сильные стороны каждой. Можно поставить более общий вопрос, формулировка которого, на первый взгляд, покажется парадоксальной: существуют ли принципиально возможности преодоления трудности, возникшей перед периодической системой в связи с необходимостью удовлетворительного размещения в ней тяжелых элементов?

Столь же парадоксальным может показаться и ответ: таких возможностей (во всяком случае пока) нет. Но это ни в коей мере не означает, что следует игнорировать роль периодической системы (именно системы, а не табличного ее выражения!) для развития исследований по химии тяжелых элементов. Ведь пророческие слова Менделеева о том, что периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развитие обещает, останутся навсегда справедливыми. Однако столь категорический ответ, естественно, нуждается в аргументации.

Начнем с того, что строгая количественная теория периодической системы элементов пока не создана. Разработана и более или менее обоснована периодическая система атомов, т. е. классификация нейтральных невозбужденных атомов. Она базируется на представлениях и методах квантовой механики, которые позволяют описывать последовательность формирования электронных конфигураций как функцию от Z и устанавливать периодическое повторение определенных типов электронных конфигураций. Система элементов и система атомов — понятия отнюдь не идентичные.

Вторая лежит в основе первой, но первая по своему объему и содержанию несравненно глубже и шире. Решение многих вопросов периодической системы элементов может быть лишь предварительно намечено на основе системы атомов. Вот где во всей полноте проявляется справедливость тезиса: даже доскональное знание электронной конфигурации нейтрального атома в большом количестве случаев не позволяет однозначно судить о свойствах соответствующего элемента.

Не останавливаясь подробно на примерах, сошлемся на такие объекты, как атомы гелия, палладия, многих переходных d -элементов и особенно $4f$ - и $5f$ -элементов [37]. Чтобы количественно оценивать и предвидеть свойства того или иного элемента, нужно привлекать и анали-

зировать огромную совокупность параметров. Но именно отыскание таких количественных зависимостей представляет пока еще задачу будущего. Например, чрезвычайно важно объяснение таких очевидных фактов, как предпочтительная стабильность степени окисления III в ряду лантаноидов и, наоборот, нестабильность этой степени в ряду легких актиноидов. Ссылка на то, что в последнем случае налицо большая энергетическая близость уровней $6d$ и $5f$ (чем $5d$ и $4f$), сама по себе конкретно ничего не объясняет. Было предпринято несколько попыток решения указанной проблемы, одна из которых (наиболее плодотворная) принадлежит Б. Кеннингему [38], который привлек данные по ионизационным потенциалам, энергии гидратации, энергиям кристаллических решеток и т. п. При этом Кеннингем сформулировал следующее положение: если бы в периодической системе существовало несколько серий f -элементов, то только одна из них проявляла бы постоянство в окислительном состоянии. По этому же поводу интересное замечание сделал Сиборг: «характерное положительное трехвалентное состояние лантаноидов не находится в прямой связи с числом «валентных электронов» внешней $4f$ -подоболочки, а является отчасти случайным результатом почти постоянной небольшой разности крупных величин энергий (с одной стороны, ионизационных потенциалов и, с другой, энергий гидратации и энергий образования кристаллов), наблюдаемой во всем интервале четырнадцати порядковых номеров» [22].

Вся совокупность сведений о свойствах элементов, лежащих в интервале $Z = 89 \div 103$, свидетельствует о том, что нельзя говорить о семействе элементов в седьмом периоде, аналогичном семейству лантаноидов в шестом, если вкладывать здесь в понятие аналогии то содержание, которое имеется в виду при сравнении рядов переходных d -элементов. Закономерности изменения свойств элементов седьмого периода достаточно сложны и причудливы и не имеют сколь-либо четкого прообраза в предшествующих периодах. Основываясь на этом, мы можем высказать гипотезу, что в области элементов с большими Z происходит некое «размывание периодичности», в связи с чем нельзя говорить о каких-либо определенных границах между отдельными совокупностями элементов (n , l - группами), например между $6d$ - и $5f$ -элементами.

Трудно судить, в какой мере правомерна эта гипотеза, поскольку мы не знаем свойств элементов с $Z > 105$. Тут, однако, возникает любопытная ситуация. Проблема синтеза сверхтяжелых элементов приобретает вполне конкретные черты. Химическая же идентификация этих элементов будет чрезвычайно трудной (а то и невозможной вообще), если предварительно не сделать попытки прогнозирования (пусть даже весьма приблизительного) их основных свойств.

Именно поэтому целесообразно обсудить далее правомерность и степень вероятности подобного прогнозирования.

Когда мы ранее употребляли понятие «структура седьмого периода», то имели в виду его, так сказать, «первую половину», интервал порядковых номеров, соответствующих известным к настоящему времени элементам. Теперь же обратим внимание на его «вторую половину», т. е. на интервал $Z = 106 \div 118$ (по-видимому, не может быть сомнений в том, что седьмой период, как и предшествующий ему шестой, должен содержать 32 элемента).

Чрезвычайно важным моментом для выяснения структуры «второй половины» седьмого периода должно быть изучение свойств курчатовия ($Z = 104$). Эксперименты по их оценке, проведенные в Дубне [39], исходили из предположения, что курчатовий следует рассматривать как аналог гафния, т. е. как типичный d -элемент. Насколько можно судить по результатам дубненских опытов, подобное предположение соответствует действительности.

Таблица 2

Некоторые предсказанные свойства элемента 104

Атомный вес	272	Атомный объем,	14
Наиболее устойчивая степень окисления	IV	$\text{см}^3/\text{моль}$	
		Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	18
Ионный радиус, Å	0,78	Температура плавления, °C	2100
Металлический радиус, Å	1,6	Температура кипения, °C	5500
		Окислительный потенциал, в	$> +1,7(\text{M} \rightarrow \text{M}^{4+} + 4e^-)$

В табл. 2 приведены некоторые предсказанные свойства элемента 104 [40]. В Дубне также был осуществлен

синтез элемента с $Z = 105$ и показано, что по своим химическим свойствам он должен быть подобен танталу [40a].

Элементом с $Z = 113$ откроется ряд $7p$ -элементов, завершающий седьмой период. Сиборг [41] приводит гипотетические электронные конфигурации элементов с $Z = 104 \div 121$ (табл. 3).

Таблица 3

Гипотетические электронные конфигурации атомов элементов в газовой фазе с $Z = 104 \div 121$ (по Сиборгу [41])

Z	Электронная конфигурация*	Z	Электронная конфигурация**
104	$6d^2 7s^2$	113	$7s^2 7p^1$
105	$6d^3 7s^2$	114	$7s^2 7p^2$
106	$6d^4 7s^2$	115	$7s^2 7p^3$
107	$6d^5 7s^2$	116	$7s^2 7p^4$
108	$6d^6 7s^2$	117	$7s^2 7p^5$
109	$6d^7 7s^2$	118	$7s^2 7p^6$
110	$6d^8 7s^2$	119	$7s^2 7p^6 8s^1$
111	$6d^9 7s^2$	120	$7s^2 7p^6 8s^2$
112	$6d^{10} 7s^2$	121	$7s^2 7p^6 7d^1 8s^2$

* Сверх структуры радона $+ 5 f^{14}$

** Сверх структуры радона $+ 5f^{14} 6d^{10}$.

Хотя мы не раз подчеркивали, что на основании электронной конфигурации внешних оболочек атома нельзя однозначно судить о свойствах соответствующих элементов, тем не менее идеализированный порядок формирования подоболочек, представленный Сиборгом, в отдельных местах вызывает сомнения. В первую очередь это относится к элементам, завершающим $6d$ -ряд (к четвертой триаде, включающей экаосмий, экаиридий и экаплатину). В самом деле, сопоставим структуры внешних оболочек элементов триад:

Fe	$s^2 d^6$	Ru	$s^1 d^7$	Os	$s^2 d^6$
Co	$s^2 d^7$	Rh	$s^1 d^8$	Ir	$s^2 d^7$
Ni	$s^2 d^8$	Pd	$s^0 d^{10}$	Pt	$s^1 d^9$

Как видно, у благородных металлов часты отклонения в структурах конфигураций от тех, которые имели бы место при строгом соблюдении последовательности формирования электронных конфигураций (т. е. $s^2 d^6 - s^2 d^7 -$

s^2d^8 для триады Ru — Rh—Pd и $s^2d^6—s^2d^7—s^2d^8$ для триады Os—Ir—Pt). Наиболее значительными являются отклонения в триаде рутения, где у палладия отмечается полное завершение $4d$ -подоболочки. В триаде осмия отклонение наблюдается у платины. Если предположить, что степень таких отклонений имеет периодический характер (более резкая в триадах нечетных периодов, менее резкая в триадах четных), то структуру внешних подоболочек атомов триады экаосмия ($Z = 108$) можно было бы представить так:

Экаосмий	($Z = 108$) $s^1 d^7$;
Экаиридий	($Z = 109$) $s^1 d^8$,
Экаплатина	($Z = 110$) $s^0 d^{10}$.

Таким образом, для экаплатины мы наблюдали бы второй на протяжении всей периодической системы случай (после палладия), когда в нейтральном, невозбужденном атоме переходного d -элемента отсутствовали бы внешние s -электроны.

Можно также ожидать, что у отдельных атомов элементов в области $Z = 105 \div 107$ также будут иметь место $s \rightarrow d$ -электронные переходы. На это обстоятельство, кстати говоря, обратил внимание В. М. Ключковский, который, основываясь на $(n+l)$ -правилах последовательного формирования электронных конфигураций атомов [42], рассмотрел гипотетические электронные конфигурации элементов с $Z > 103$ и указал интервалы значений Z , где экстраполяция может быть осуществлена с меньшей уверенностью. Так, он констатировал, что в интервале $Z = 103 \div 111$ электронные конфигурации «в деталях предсказываются с несколько меньшей уверенностью, так как здесь вероятны случаи перехода $7s$ -электронов в положение $6d$ » [43].

Попробуем теперь более конкретно охарактеризовать вероятные важнейшие свойства элементов конца седьмого периода.

Экатантал ($Z = 105$), как было показано [40а] — аналог тантала и ниобия и в некоторых отношениях, возможно, обнаружит сходство с протактинием. Экавольфрам ($Z = 106$) проявит сходство с вольфрамом и молибденом и в меньшей степени с хромом. Элемент 107 (экарений), по-видимому, должен быть близок к рению. Несколько сложнее прогнозировать свойства элементов с $Z = 108 \div 110$, входящих в очередную триаду благородных металлов, хотя

следует допустить, что они будут обладать обширным диапазоном окислительных состояний, причем экаосмий ($Z = 108$), подобно рутению и осмию, возможно, будет образовывать четырехокись, обладающую большой летучестью. Именно это характерное обстоятельство дает возможность разработать основные принципы химической идентификации этого элемента, если его удастся синтезировать.

Нам представляется также, что можно предвидеть определенное сходство элементов с $Z = 107 \div 110$ с рением, осмием, иридием, платиной, с одной стороны, ураном, нептунием и плутонием — с другой, если иметь в виду высшие степени окисления этих элементов.

Вероятно, и эказолото ($Z = 111$) будет иметь характер благородного металла. Значительно сложнее прогнозирование свойств экартути ($Z = 112$); по некоторым соображениям, можно ожидать, что этот металл при нормальных условиях окажется газообразным; также нелегко предвидеть основные свойства экаталлия ($Z = 113$), первого 7р-элемента, но можно думать, что его химическое поведение окажется не менее своеобразным, чем у его предшествующего аналога — таллия.

Исключительный и, даже можно сказать, практический интерес должно представить предсказание свойств экасвинца ($Z = 114$), поскольку осуществление искусственного синтеза этого элемента уже стоит на повестке дня. Сиборг, в частности, отмечает: «Большой радиус орбит $7s^2 7p^2$ (у атома элемента с $Z = 114$. — Д.Т.) может указывать на то, что эти электроны будут легче теряться (с образованием состояния $4+$), чем у свинца. Отсюда даже можно предполагать существование летучего высшего фторида, как, например, гексафторида, что может помочь идентифицировать этот элемент. С другой стороны, заполнение 4f- и 5f-орбит может привести к значительно более сильному связыванию внешних s- и p-электронов, что затруднит образование состояния $4+$ для элемента 114. Эта точка зрения находится в согласии с тенденцией повышения стабильности состояния $2+$ по мере увеличения размера атомов аналогов из группы IVA — германия, олова и свинца» [41].

Вряд ли можно ожидать каких-либо особых аномалий свойств для экависмута ($Z = 115$) и экаполония ($Z = 116$) по сравнению со свойствами предшествующих им аналогов по группам.

Согласно Сиборгу, возможны достаточно подробные предсказания свойств экаастата ($Z = 117$): «В твердом состоянии он должен иметь полуметаллический внешний вид и температуру плавления около 350°C . Атом в газовой фазе должен образовать ион Me^- со сродством к электрону около 2,6 эв, а также стабильные трех-, пяти- и семивалентные окисленные состояния и стабильные интергалогенные состояния с фтором, хлором и бромом. Элемент не должен давать стойкий галогенид с водородом, и вообще ему не будет свойственна отрицательная одновалент-

Таблица 4

Некоторые предсказываемые свойства элементов с $Z = 113$ и 114

Свойство	113 (экаталлий)	114 (экасвинец)
Атомный вес	297	298
Наиболее устойчивая степень окисления	I	II
Окислительный потенциал, в	$-0,6 (\text{M} \rightarrow \text{M}^+ + e^-)$	$-0,8 (\text{M} \rightarrow \text{M}^{2+} + 2e^-)$
Ионный радиус, Å	1,48	1,31
Металлический радиус, Å	1,75	1,85
Первый ионизационный потенциал, эв	7,4	8,5
Плотность, г/см ³	16	14
Атомный объем, см ³ /моль	18	21
Температура плавления, °C	430	70
Температура кипения, °C	1100	150
Теплота сублимации, ккал/моль	34	10
Теплота испарения, ккал/моль	31	9
Энтропия, кал/(моль·град) (25 °C)	17	20

ность, характерная для естественных галогенов. Окислительный потенциал пары $\text{Me}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Me}_2(\text{aq}) + e^-$ должен составлять около $+0,5$ в. Объем грамм-атома элемента в твердом состоянии будет составлять около 45 см³» [41].

Наконец, известны довольно подробные предсказания свойств экарадо́на ($Z = 118$), проведенные А. Гроссе на

основе использования теоремы Ван дер Ваальса о соответственных состояниях газов и экстраполяции свойств предшествующих благородных газов [44]. Гроссе полагает также, что экарадон явится наиболее электроположительным из благородных газов и будет образовывать частично ионизованное дифторпроизводное, тетрафторид, окисел, аналогичный XeO_4 , нелетучий гекса- и летучий октафторид.

В целом можно констатировать, что на основании периодической системы могут быть предвидимы основные свойства элементов с $Z = 106 \div 118$, что во многих случаях позволит разработать основные принципы методов химической идентификации тех элементов, синтез которых удастся осуществить. В табл. 4 и 5 приведены некоторые рассчитанные свойства элементов с $Z = 113, 114, 117 \div 120$ [40].

Таблица 5

Некоторые предсказанные свойства элементов с $Z = 117 \div 120$

Свойство	117 (экаастат)	118 (экара- дон)	119 (экафранций)	120 (экарадий)
Атомный вес	311	314	315	316
Окислительный потенциал, v	$0,25 \div 0,5$ ($2M^- \rightarrow$ $\rightarrow M_2 + 2e^-$) 2,3	—	$2,9 \div 3$ ($M \rightarrow$ $\rightarrow M^+ + e^-$) 1,8 $\div$ 1,9	$+2,9$ ($M \rightarrow$ $\rightarrow M^{2+} + 2e^-$) 1,5 $\div$ 1,7
Ионный радиус, Å	—	—	2,9	2,3
Металлический радиус, Å	—	—	2,9	2,3
Первый ионизационный потенциал, эв	9,3	9,8	3,4—3,8	5,4
Плотность, $г/см^3$	—	—	3	7
Атомный объем, $см^3/моль$	45	50	80 $\div$ 90	45
Температура плавления, °C	350 $\div$ 550	—15	0 $\div$ 30	680
Температура кипения, °C	610	—10	630	1700

Мы переходим теперь к проблеме, которая еще несколько лет назад не привлекала сколь-либо серьезного внимания в силу своей высокой абстрактности; ныне же она служит примером довольно оживленных дискуссий и причиной тому явились теоретические представления о принципиальной возможности синтеза элемента с $Z = 126$

(а также элемента с $Z = 164$, находящегося в весьма далекой области периодической системы). Речь идет о возможности прогнозирования свойств элемента с $Z = 126$ и ближайших его соседей, что неизбежно требует обсуждения вопроса о структуре восьмого периода менделеевской таблицы.

Из общих принципов структуры периодической системы однозначно вытекает, что восьмой период должен содержать 50 элементов. В этой связи нам остается непонятным замечание В. И. Гольданского [45], что прежде химики оценивали емкость восьмого периода в 32 элемента; во всяком случае нам неизвестны суждения подобного рода. Предполагая, что общая последовательность заполнения n , l -подгрупп электронов в атомах элементов восьмого периода сохраняет основные черты такой последовательности для предыдущих периодов и имея в виду, что у элементов восьмого периода впервые должны появиться электроны, отвечающие значению орбитального квантового числа $l = 4$, мы можем схематически изобразить «идеальную» структуру восьмого периода следующим образом:

Тип электронов	$8s$	$5g$	$6f$	$7d$	$8p$
n	8	5	6	7	8
l	0	4	3	2	1
Количество электронов	2	18	14	10	6
Интервалы Z	119—120	121—138	138—152	153—162	163—168

Эта схема целиком и полностью вытекает из сформулированных В. М. Ключевским правил последовательного заполнения $(n+l)$ -групп электронных уровней в атомах [42].

Восьмой период начинается, как и любой из предшествующих, двумя $8s$ -элементами — и это, пожалуй, единственное обстоятельство, которое не подлежит сомнению. То, что в дальнейшем в атомах входящих в него элементов каким-то образом должно идти заполнение указанных на схеме n , l -подгрупп электронных уровней, также бесспорно. Вопрос заключается в том, какой именно будет последовательность заполнения и можно ли на основании этой последовательности хотя бы в самых общих чертах предвидеть свойства элементов.

Свойства экафранция ($Z = 119$) и экарадия ($Z = 120$) как типичных s -элементов, по-видимому, предсказываются сравнительно просто. По Сиборгу [41], первый из них будет «обладать низкой температурой плавления и фактически может быть жидким при обычной температуре. Он должен быть растворим в жидком аммиаке. Радиус иона Me^+ должен быть около $1,9 \text{ \AA}$. Окислительный потенциал для пары $Me \rightarrow Me^+(aq) + e^-$ составит примерно $+3 \text{ в}$. Металл должен реагировать с водородом, образуя солеобразный гидрид, а окисел будет наиболее основным из окислов щелочных металлов. Первый потенциал ионизации газообразного атома $\sim 3,8 \text{ эв}$. Объем грамм-атома в твердом состоянии — около 80 см^3 ».

Для второго из них Сиборг приводит следующие данные: первый и второй потенциалы ионизации — $5,4$ и $10,2 \text{ эв}$; радиус иона $Me^{2+} \approx 1,7 \text{ \AA}$; окислительный потенциал пары $Me \rightarrow Me^{2+}(aq) + 2e^- \approx 2,9 \text{ в}$; объем грамм-атома в твердом состоянии $\sim 46 \text{ см}^3$. Окисел MeO должен быть наиболее основным из окислов щелочноземельных элементов.

Далее же начинается область, где всякой определенности приходит конец.

Согласно теории периодической системы, у атомов элементов с $Z > 120$ должно начаться заполнение $5g$ -подоболочки, отвечающей значению орбитального квантового числа $l = 4$, которое в предшествующих элементах еще не разу не реализовалось.

У какого же из элементов появится первый $5g$ -электрон?

В соответствии с реальной схемой формирования электронных конфигураций, основанной на представлениях В. М. Ключковского [42], таким элементом должен быть $Z = 121$. Это значение получается из уравнения, выведенного Ключковским и приведенного в табл. 6. Однако сам Ключковский, оценивая возможности определения граничных значений Z , при которых начинается и завершается заполнение совокупности электронных уровней, отвечающей заданной комбинации величин n и l , указывает на ряд случаев, когда вычисленные граничные значения не совпадают с найденными эмпирически. Эти случаи относятся к завершению d -подоболочек и к началу и завершению $4f$ - и $5f$ -подоболочек. Например, граничные значения $Z_{4,3}$ и $Z_{5,3}$ оказываются соответственно равными 57 и 89 , тогда как очевидно, что в атомах лантана и ак-

тиния f -электроны отсутствуют. Столь же логично полагать, что и в атоме элемента с $Z = 121$ не будет $5g$ -электронов.

Подходя с сугубо формальных позиций, можно было бы набросать следующую грубую схему последовательности распределения по квантовым уровням электронов в атомах элементов с $Z > 120$. В атоме элемента с $Z = 121$ появляется $7d$ -электрон, подобно тому как в атомах лантана и актиния имеет место появление соответственно $5d$ - и $6d$ -электронов. В таком случае для этого элемента следовало бы ожидать химических аналогий с лантаном и актинием, на что, в частности, указывает и Сиборг [41]. Для атома с $Z = 122$ можно было бы рассмотреть два случая: либо появление второго $7d$ -электрона, либо первого $6f$ -электрона, учитывая энергетическую близость $7d$ - и $6f$ -уровней и конкуренцию между ними. Подобная «энергетическая эквилибристика» могла бы сохраниться и далее на протяжении нескольких порядковых номеров, причем целесообразно было бы говорить о «смешанной» ($7d-6f$)-конфигурации, пока, наконец, не станет «выгодным» появление $5g$ -электрона. Появится ли он в атомах до элемента с $Z = 126$ или после него — на этот вопрос, рассуждая чисто формально, вообще невозможно ответить, да и всякие формальные рассуждения по поводу электронных конфигураций атомов тяжелых элементов, как мы уже не раз убеждались, по-видимому, лишены смысла и в лучшем случае могут рассматриваться лишь как одна из рабочих гипотез при апробировании возможных поисковых путей, подводящих к решению проблемы. Решающее же слово должно принадлежать строгой теории.

Вычисление граничного значения Z , при котором в атоме начинает застраиваться $5g$ -подоболочка, относится к задаче о первом появлении в атомах электрона, отвечающего данному значению l . Попытки решения этой задачи впервые были предприняты еще на рубеже 20—30-х годов и явились следствием разработки приближенных методов решения волнового уравнения для многоэлектронных атомов, в первую очередь метода, основанного на статистической модели атома Томаса — Ферми. Первоначально эти попытки приводили к вычислению значений Z_l , хорошо согласующихся с экспериментальными лишь для $l=0 \div 2$, тогда как для $l=3$ обнаруживались более или менее значительные расхождения. В 1941 году Гёпперт-

Майер показала [10], что в случае $l=3$ статистическая модель неизбежно дает ошибку в 2—3 единицы. Последующие уточнения и приближения позволили ряду авторов вывести выражения для определения Z_l , которые приводили к удовлетворительному результату и в случае $l=3$.

Таблица 6

Определение различными методами порядкового номера элемента, у которого впервые появляется электрон с $l=4$

Автор	Метод	Уравнение	z_e	Источ-ник
Э. Ферми, 1927	Статистическая модель атома	$Z_l = 1,24 (l+1/2)^3$	~ 113	[46]
А. Зоммерфельд, 1931	То же	$Z_l = 0,155 \times (2l+1)^3$	~ 113	[47]
Д. Д. Иваненко и С. П. Ларин, 1953	» »	$Z_l = 0,169 \times (2l+1)^3$	~ 123	[48]
В. М. Ключковский, 1953	Правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп электронов	$Z_l = 1/3 l(2l+1) \times (2l+2) + 1$	121	[42]
Д. Н. Трифонов, 1966	То же	$Z_{n, l, m_l, m_s} =$ $= qZ - 1/2 \times$ $\times (2l+1)^2 -$ $- m_s (2l+1) + m_l$	121	[23]
Ф. Олех, Д. Джейн и С. Кумар, 1967	Статистическая модель атома	$\nu(l, Z) =$ $= [2,634(2l+1) \times$ $\times Z^{1/3} - 2,666 \times$ $\times (3l^2 + 3l + 1)]$	125	[49]

В табл. 6 суммированы некоторые способы вычисления граничного значения Z_l для $l=4$, причем среди полученных значений наиболее реалистичными представляются $Z = 123$ и 125 , тогда как все прочие явно не должны соответствовать действительности. Однако для столь тяжелых элементов, в атомах которых сильно возрастают релятивистские эффекты электронов, выводы, опирающиеся на статистическую модель, конечно, не могут быть признаны безупречными. Поэтому чрезвычайно интересными представляются результаты вычисления электронных конфигу-

раций атомов с $Z = 121 \div 132$, полученные на ЭВМ группой американских исследователей [50]. Эти результаты приводятся в табл. 7. Вычисления основаны на принципе выявления максимальной энергии связи при добавлении каждого последующего электрона в ту или иную оболочку. При этом принимаются в расчет такие факторы, как возмущения, вызываемые конечными размерами ядра и релятивистским эффектом электронов в самосогласованном электрическом поле.

Таблица 7

Вычисленные релятивистские нормальные электронные состояния (сверх структуры экарадона) по Дираку — Слейтеру для атомов в газовой фазе с $Z = 121 \div 132$

Z	Электронная конфигурация*			Z	Электронная конфигурация*			Z	Электронная конфигурация*		
121		$7d^1 8s^2$		125	$5g^1 6f^3 7d^1 8s^2$			129	$5g^5 6f^2 7d^2 8s^2$		
122	$5g^0 6f^0$	$7d^2 8s^2$		126	$5g^2 6f^3 7d^1 8s^2$			130	$5g^6 6f^1 7d^3 8s^2$		
123	$5g^0 6f^1$	$7d^2 8s^2$		127	$5g^3 6f^3 7d^1 8s^2$			131	$5g^7 6f^1 7d^3 8s^2$		
124	$5g^0 6f^3$	$7d^1 8s^2$		128	$5g^4 6f^3 7d^1 8s^2$			132	$5g^8 6f^1 7d^3 8s^2$		

* Сверх структуры экарадона ($Z = 118$).

Анализ табл. 7 показывает следующее. Для элемента с $Z = 121$ электронная конфигурация атома будет содержать сверх структуры атома экарадия ($Z = 120$) один $7d$ -электрон, а атом элемента с $Z = 122$ — два $7d$ -электрона. У следующих элементов ($Z = 123$ и 124) появятся $6f$ -электроны, и лишь начиная с $Z = 125$ начнется построение $5g$ -подоболочки. Этот результат совпадает с данными, полученными Ф. Олехом и др. [49]. По всей видимости, начавшееся построение $5g$ -подоболочки пройдет до полного ее завершения, хотя в отдельных атомах могут быть вероятны электронные переходы $g \rightarrow f$ или $g \rightarrow d$.

С целью наметить возможное решение вопроса о размещении в периодической системе элементов с порядковыми номерами $122 \div 153$ Сиборг ввел представление о так называемой группе суперактиноидов, охватывающей, по его мнению, элементы, суммарное количество которых равно 32 (18 мест в $5g$ -подоболочке и 14 мест в $6f$ -подоболочке). «Эти места, — пишет Сиборг [41], — могут быть заполнены таким путем, что образуется смешанный пе-

реходный ряд из 32 элементов... Наилучший путь для включения их в периодическую систему — это создание третьего переходного ряда, подобного ряду редкоземельных элементов, расположенного ниже лантаноидов и актиноидов, хотя это лишь приближение и повод для поиска лучшего решения».

«Суперактиноидная» концепция Сиборга (сформулированная, кстати говоря, в более осторожной форме, чем некогда его актиноидная концепция) кажется нам довольно привлекательной. Сиборг ясно подчеркивает, что нельзя говорить о какой-либо четкой границе между совокупностями 5g- и 6f-элементов, характеризуя обе совокупности как «смешанный внутренний переходный ряд из 32 элементов». Эта точка зрения, как нам кажется, согласуется с гипотезой о «размывании периодичности» в области тяжелых элементов. Однако, солидаризируясь в целом с идеей Сиборга, мы хотели бы высказать два общих соображения.

Первое из них появляется тогда, когда мы задаемся, казалось бы, неожиданным вопросом — может ли быть абсолютная уверенность в том, что химическое поведение элементов с $Z \geq 122$ окажется в основных чертах подобным поведению элементов с $Z > 89$? Действительно, имея в виду ожидаемую энергетическую близость уровней 5g, 6f и 7d, можно было бы ожидать широкого диапазона степеней окисления, весьма «богатой» и сложной химии, по крайней мере у элементов, расположенных в начале ряда суперактиноидов. Но тут невольно вспоминается замечание Кеннингема, процитированное ранее, о том, что, если бы в периодической системе существовало несколько f -серий элементов, то только одна из них (а именно 4f) проявляла бы постоянство определенной степени окисления. Быть может, не лишено смысла говорить о более общей закономерности, суть которой мы позволили бы себе выразить следующим образом: для совокупностей (семейств) элементов, в атомах которых *впервые* заполняется электронная подболочка, отвечающая значениям орбитального квантового числа $l \geq 3$, характерно определенное постоянство предпочтительной степени окисления, выдерживающееся, как правило, на протяжении всей совокупности. Если исходить из этой рабочей гипотезы, то для элементов, входящих в 5g-семейство, можно было бы ожидать некоторой предпочтительной степени окисления (наподобие того, как доминирует степень окис-

ления III у 4f-элементов). И если бы эта гипотеза имела шансы на существование, то мы могли бы говорить об исключительном химическом подобии 5g-элементов, гораздо большем, чем в случае лантаноидов.

Впрочем, и рассуждения Сиборга развиваются в какой-то степени по подобному руслу. Вот что он пишет: «Таким образом, элементы с $Z > 121$ могут рассматриваться как аналоги вышестоящих элементов, расположенных в таблице за лантаном (57) и актинием (89)... Если эта аналогия достаточно обоснованна, то для группы суперактиноидов типичной будет степень окисления, равная трем». Но далее Сиборг резонно замечает: «Однако существуют причины, по которым можно ожидать отклонений. В начале ряда, как это наблюдается у актиноидов, и вследствие этого можно ожидать более высокие степени окисления. Несколько дальше в том же ряду, по аналогии с более тяжелыми актиноидами, можно ожидать четко выраженную степень окисления, равную двум» [41]. Это мнение, конечно, весьма общо, но было бы неправомерным требовать в данном случае каких-либо более конкретных выводов.

Второе соображение в известной степени коррелирует с гипотезой о «размывании периодичности» и заключается в следующем. Обратимся снова к общей оценке химического поведения трансактиниевых элементов и зададимся вопросом: не является ли совокупность элементов с $Z = 90 \div 112$ своего рода прообразом ряда суперактиноидов? Не вырисовываются ли здесь впервые те закономерности химического поведения соответствующих элементов, которые намечает Сиборг для суперактиноидов? Собственно, такую аналогию тоже имеет в виду Сиборг, что видно из его слов, приведенных выше. Кстати говоря, фрагменты представлений о смешанном ряде (6d—5f)-элементов содержатся в работах М. Гайсинского [30], который методично развивает тезис о существовании в атомах тяжелых элементов ($Z = 92 \div 95$) так называемой смешанной (6d—5f)-подоболочки. Нам представляется, что соображение о существовании такого смешанного переходного ряда в седьмом периоде [назовем этот ряд условно (6d—5f)-рядом, чтобы не вводить каких-либо новых терминов] не лишено оснований. Но тогда требуются определенные коррективы в аспекте размещения элементов с $Z = 90 \div 112$ в менделеевской таблице — использование приема наподобие того, который употребляет Си-

борг в отношении суперактиноидов. В конечном же счете высказанное соображение, как нам кажется, лишь подкрепляет мысль о тщетности попыток удовлетворительного размещения тяжелых элементов в таблице, по крайней мере при современном объеме информации об их свойствах. В этой связи очень уместно привести еще одно замечание Сиборга. Говоря о том, что химия суперактиноидов может оказаться чрезвычайно сложной, он заключает: «Можно предполагать, что положение таких элементов в периодической системе будет скорее определяться их атом-

Таблица 8

Вычисленные основные состояния атомов элементов в газовой фазе с $Z = 121 \div 127$ (Манн, 1969)

Z	Электронная структура*	Z	Электронная структура*
121	$8p^1 8s^2$	124	$5g^0 6f^3 7d^0 8p^1 8s^2$
122	$5g^0 6f^0 7d^1 8p^1 8s^2$	125	$5g^1 6f^3 7d^0 8p^1 8s^2$
123	$5g^0 6f^1 7d^1 8p^1 8s^2$	126	$5g^2 6f^2 7d^0 8p^2 8s^2$
		127	$5g^2 6f^3 7d^0 8p^1 8s^2$

* Сверх структуры актиноидов ($Z = 118$).

ным номером, чем химическими свойствами» [41]. Но позволительно спросить, причем же здесь тогда периодическая система с тем ее содержанием, которое вкладывал в нее Менделеев?

Заметим, однако, следующее. В своем докладе на X Менделеевском съезде [40] Сиборг привел расчеты основных состояний атомов в газовой фазе с $Z = 121 \div 127$, выполненные в середине 1969 года Манном. Эти данные проиллюстрированы в табл. 8 и, как видно, противоречат всем предшествующим расчетам. Именно, согласно Манну, в атоме элемента с $Z = 121$ следует ожидать появления не $5g$ -, $6f$ - или $7d$ -электрона, а $8p$ -электрона (!), причем этот $8p$ -электрон сохраняется и в структурах последующих атомов с $Z = 122 \div 127$. Мы склонны пока воздержаться от комментариев, но если результаты Манна найдут подтверждение, то теории периодической системы придется столкнуться с весьма серьезной проблемой.

Хотя мы достаточно определенно сформулировали свою позицию по отношению к попыткам размещения в

таблице тяжелых элементов, тем не менее трудно устоять перед соблазном предложить вариант подобного размещения. Он приведен в табл. 9. Как видно, из таблицы вы-

Таблица 9

Вариант размещения тяжелых элементов (известных и гипотетических) в периодической системе

Период	Группы элементов							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
7	Fr	Ra Ac*	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
8	(119)	(120) (121)**	(163)	(164)	(165)	(166)	(167)	(168)

* Ряд
6d — 5f -элементов Th — (112) |

** Ряд
7d — 6f — 5g - элементов | (122) — (162) |

несены две совокупности элементов, которые обозначены как 6d—5f- и 7d—6f—5g-ряды. Что касается последнего, то он включает в себя суперактиноиды (по Сиборгу) и те элементы, в атомах которых после завершения 5g- и 6f-подоболочек происходит окончательная достройка 7d-подоболочки. Этот прием, как нам кажется, небезоснователен, поскольку не исключено, что у элементов с достраиваемой 7d-подоболочкой и элементов начала ряда могут проявиться отдельные моменты химического сходства. Пожалуй, тоже самое можно заметить и по отношению к (6d—5f)-ряду (например, курчатовий, будучи аналогом гафния, в определенном смысле будет сходен и с торием, элемент с $Z = 105$ — с протактинием и т. д.).

Из предложенного нами варианта не следует, что указанные совокупности элементов помещаются «в одну клетку» с актинием и элементом с $Z = 121$ соответственно, как это обычно трактуют, говоря, например, что все лантаноиды помещаются «в одну клетку» с лантаном. В нашем варианте актиний и экаактиний играют роль своеобразных переходных элементов, являясь, так сказать, точками перехода от областей таблицы с четко выраженной перио-

дичностью и областями с размытой периодичностью. Оба же выделенных ряда, как нам представляется, должны отличаться сходными закономерностями характера изменения химического поведения элементов по мере роста Z , и, быть может, в них проявляется некая внутренняя вторичная периодичность изменения свойств.

Нам думается, что предложенный вариант размещения тяжелых элементов в периодической системе, являясь, конечно, одной из рабочих гипотез, в известной мере устранивает дискуссионную проблему места трансактиниевых элементов в периодической системе.

Вообще говоря, тот возможный факт, что в области тяжелых элементов каким-то образом нарушается имевшая место ранее достаточно строгая и определенная последовательность формирования n , l -подгрупп электронов в атомах, находит, как нам кажется, косвенное подтверждение в следующем обстоятельстве. В 1947 году Р. Хакала ввел представление о так называемом порядковом номере n , l -подгрупп в общей последовательности их формирования [51]:

n , l -подгруппы	$1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$	$5s$	$4d$	$5p$	$6s$	$4f$	$5d$	$6p$	$7s$
Z_{ord}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Рассматривая величину Z_{ord} как функцию от комбинации n и l , $Z_{ord} = f(n, l)$, Хакала вывел уравнение, позволяющее определять Z_{ord} для каждой из n , l -подгрупп. Позднее этому вопросу посвятил специальную работу В. М. Ключковский, рассмотревший понятие порядкового номера n , l -подгруппы в аспекте $(n+l)$ -правил [52]. Нами также было дано математическое выражение зависимости $R_{n,l} = f(n, l)$, где $R_{n,l}$ — то же самое, что Z_{ord} у Хакала [37].

Само понятие $R_{n,l}$ представляется нам небезынтересным в плане математического описания структуры таблицы элементов. Любопытные результаты получаются при суммировании значений $R_{n,l}$ для каждой электронной оболочки, причем эта операция имеет, как нам кажется, определенный смысл.

В табл. 10 приведены результаты суммирования $R_{n,l}$ для оболочек с $n = 1 \div 5$. Оказывается, что для $n \leq 4$ зависимость $\Sigma R_{n,l}$ от n может быть выражена уравнением

$$\Sigma R_{n,l} = \frac{1}{2}n(n-1)(n+2) + 1,$$

тогда как для $n > 4$ зависимость оказывается иной (согласно выше приведенному уравнению для $n = 5$ получаем $\Sigma R_{n,l} = 71$, тогда как в действительности это значение составляет 72). Это обстоятельство, разумеется, нуждается в обстоятельном анализе, однако можно предположить, что начиная с $n = 5$ в последовательности формирования n , l -подгрупп происходят определенные «пертурбации».

Таблица 10

Значения $R_{n,l}$ и $\Sigma R_{n,l}$ для атомных оболочек

n	$R_{n,l}$	$\Sigma R_{n,l}$	n	$R_{n,l}$	$\Sigma R_{n,l}$
1	1	1	4	6, 8, 10, 13	37
2	2, 3	5	5	9, 11, 14, 17, 21	72
3	4, 5, 7	16			

Дискуссия о структуре восьмого периода таблицы элементов, раз вспыхнув, по-видимому, будет иметь тенденцию разгораться далее. Пока в ней участвуют сравнительно немногочисленные исследователи, среди которых, помимо Ключковского, Сиборга и ряда других, нужно упомянуть Гольданского. По его мнению, основанному, кстати, на работах Ключковского, $5g$ -подоболочка должна заполняться ранее $6f$ -подоболочки, в связи с чем у элемента с $Z = 126$ и соседних с ним будут содержаться $5g$ -электроны и не будет $6f$ -электронов [45]. Точка зрения Гольданского не привносит ничего существенно нового в проблему структуры восьмого периода, и мы не будем давать ей подробную характеристику. Нужно лишь заметить, что примененный им термин «октадеканойды» для обозначения восемнадцати $5g$ -элементов этимологически чрезвычайно неудачен.

Вряд ли имеет смысл пытаться оценивать свойства всех элементов восьмого периода, поскольку мы неизбежно оказались бы в плену чисто формальных соображений, тем более что перспективы проникновения ядерного синтеза в область столь тяжелых элементов более чем туманны. Имея в виду лишь элемент с $Z = 164$, синтез которого в настоящее время в какой-то степени может рассматри-

ваться вероятным, можно сказать, что дисвинец будет обладать, по-видимому, основными особенностями химического поведения, присущими IVA-подгруппе элементов.

Из приведенного выше обсуждения вытекает, как нам кажется, с достаточной определенностью факт, что химическая идентификация элемента с $Z = 126$ и соседних с ним представит задачу невообразимой сложности. Оснований для большего оптимизма пока нет. Ведь все, так сказать, материальное, чем мы располагаем ныне, пытаясь прогнозировать свойства элементов этого «островка относительной стабильности», сводится лишь к более или менее общим соображениям да к полученным на электронных вычислительных машинах предпочтительным конфигурациям атомов нескольких элементов. Однако, как мы имели возможность убедиться, говоря об актиноидах, электронные конфигурации сами по себе могут в лучшем случае дать лишь приблизительную информацию о свойствах соответствующих элементов. Но и эту зацепку ни в коем случае нельзя игнорировать — использование всех возможностей теории в данном случае совершенно необходимо.

Высказанная нами выше идея о размывании периодичности все же, как это становится ясным в свете последних достижений, приобретает более реалистичные черты. Сошлемся на вывод, который недавно сделал Г. Сиборг [53] на основе расчетов с помощью ЭВМ: «Дальнейшие расчеты на ЭВМ показывают не только то, что может иметь место включение $8p$ -электронов, начиная с $Z=121$, причем скорее, чем у элемента 163, но и то, что у элементов с атомным номером более 150 расщепление уровней и уменьшение радиусов внешних электронных оболочек делается настолько значительным, что в каждом из этих элементов $8p$ - и $8s$ -оболочки не могут быть более внешними валентными оболочками. Вместо этого в более тяжелых элементах они будут связаны внутри расщепленной d -оболочки. Эти затруднения приведут к тому, что будет почти невозможно предсказывать химические свойства...»

Поэтому было бы целесообразно несколько конкретизировать понятие о явлении размывания периодичности. Это явление в своей зародышевой форме возникает в шестом периоде, поскольку четкой границы между $4f$ - и $5d$ -элементами в ряде случаев провести не удастся; но размывание в данном случае носит локальный, так сказать, то-

чечный характер, и мы уверенно можем судить, при каких значениях Z завершаются $4f$ - и $5d$ -подоболочки. В седьмом периоде, на сравнительно большом интервале порядковых номеров ($Z=90\div 95$), свойства элементов таковы, что их невозможно однозначно отнести либо к $5f$ -, либо к $6d$ -элементам; здесь явление размыwania периодичности выступает отчетливее. Таким образом, намечается уже некоторая общая закономерность. В отношении восьмого периода, разумеется, возможны лишь гипотезы, основанные на машинных расчетах электронных конфигураций атомов сверхтяжелых элементов. И, как мы видели, эти расчеты свидетельствуют в пользу того, что у элементов восьмого периода явление размыwania периодичности могло бы носить еще более резкий характер; это наложило бы существенный отпечаток на особенности изменения свойств элементов данного периода.

В определенном, скорее чисто философском плане, допустима постановка такой проблемы: исчезновение сколь-либо четкой химической периодичности в областях элементов с большими Z . Это, по существу, должно было бы означать «конец» периодической системы, хотя и в ином смысле, чем когда речь идет о верхней границе существования атомных структур материи. Здесь уместно сказать об одном поистине поразительном предчувствии Д. И. Менделеева. В 1871 году он писал: «Десятым рядом (т. е. седьмым периодом — *Д. Т.*) прекращаются известные до сих пор элементы, и если в ряду типических элементов мы встречаем много кислотных элементов, что не повторяется в следующих затем рядах, то в десятом ряду мы встречаем много основных элементов, что также не повторяется в других рядах, из чего есть повод заключить, что здесь мы уже близки к концу возможных форм элементарных соединений (разрядка наша — *Д. Т.*)» [54, стр. 100]. Подобное утверждение, как нам кажется, находится в определенном созвучии с проблемой вероятного исчезновения химической периодичности у сверхтяжелых элементов.

Нам хочется думать, что закон периодичности и периодическая система, отметившие столетний юбилей, стоят накануне весьма кардинальных открытий, могущих существенно пополнить наши представления о причинах и закономерностях проявления периодичности.

Сложные задачи встают перед химией, которой ныне приходится иметь дело с единичными атомами. Возникает

существеннейшая проблема: можно ли по результатам, полученным путем изучения поведения отдельных атомов, судить о том, адекватны ли эти результаты тем, которые были бы получены в работах хотя бы со следовыми количествами данного элемента? Эта проблема требует, однако, специального рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Swinne R. Zeit. Elektrochem., **31**, 417 (1925).
2. Sugiyura Y., Urey H. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Fys. Medd., **7**, No. 13, 3 (1926).
3. McLennan J. et al. Proc. Roy. Soc., **112A**, 76 (1926).
4. Dushman S. Chem. Rev., **5**, 109 (1928).
5. Karapetoff V. J. Frankl. Inst., **210**, 609 (1930).
6. Wu T. Y., Goudsmit S. Phys. Rev., **43**, 496 (1933).
7. Гольдшмидт В. Труды Юбилейного менделеевского съезда. Т. 2, М.-Л., НХТИ, 1937.
8. Perrin J. Grains de Matière et de Lumière, Paris, 1935.
9. Villar G. Ann. Acad. Brasil Sci., **12**, 51 (1940).
10. Cöppert-Mayer M. Phys. Rev., **60**, 184 (1941).
11. Hahn O., Meitner L. Naturwiss., **23**, 230, 320 (1935).
12. Hahn O. et al. Naturwiss., **24**, 544 (1936).
13. Turner L. Rev. Mod. Phys., **12**, 1 (1940).
14. Seaborg G. Chem. Ing. News, **23**, 2190 (1945).
15. Seaborg G. Science, **104**, 379 (1946).
16. Seaborg G. Science, **105**, 349 (1947).
17. Трифонов Д. Н. Редкоземельные элементы и их место в периодической системе. М., «Наука», 1966.
18. Seaborg G., Wahl A. Science, **107**, 120 (1949).
19. Seaborg G. The Transuranium Elements, N. N. E. S., Vol. 14B, Paper 21.1, Div. IV, New York, 1949.
20. Хайд И., Сиборг Г. Трансурановые элементы. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
21. Сб. «Актиниды». Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
22. Сиборг Г. Искусственные трансурановые элементы. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1965.
23. Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М., Атомиздат, 1969.
24. Klemm W. Zeit. anorg. Chem., **184**, 345 (1929).
25. Klemm W. Zeit. anorg. Chem., **187**, 29 (1930).
26. Klemm W., Bommer A. Zeit. anorg. Chem., **231**, 140 (1937).
27. Haissinsky M. J. Chem. Soc., London, 1949, Suppl. 2, p. 241.
28. Haissinsky M. J. Chem. Phys., **47**, 415 (1950).
29. Haissinsky M. Experientia, **IX/3**, 117 (1953).
30. Гайсинский М. Ядерная химия и ее приложения. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
31. Крот Н. Н., Гельман А. Д. «Докл. АН СССР», **177**, 124 (1967).
32. Спицын В. И. и др. «Ж. неорганической химии» **14**, 2663 (1969).

33. Г а й с и н с к и й М. В сб. «Вопросы истории естествознания и техники», вып. 4/(29), 27 (1969).
34. Boissieres G., Gegoux V. Bull. Chim. Soc. France, 386, (1965).
35. Maby J. J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1007 (1969), Maly J. et al. Science, 160, 1114 (1968).
36. Hulet E. et al. Science, 158, 486 (1967).
37. Трифонов Д. Н. В кн. «О систематике частиц (атомы, ядра, элементарные частицы)». М., Атомиздат, 1969.
38. Кеннингем Б. В сб. «Успехи неорганической и элементо-органической химии». М., Изд-во иностр. лит., 1963.
39. Звара И. и др. Препринт ОИЯИ, Д-2710, Дубна, 1966.
40. Seaborg G. Remarks on the Occasion of the Celebration of the 100th Anniversary of the D. I. Mendeleev Periodic Table. New Dimensions for the Periodic System. Leningrad, 23—28 Sept., 1969.
- 40а. Флеров Г. Н., Оганесян Ю. Ц. и др. Препринт ОИЯИ Р7-5164, Дубна, 1970; Звара И. и др. Препринт ОИЯИ Р12-5120, Дубна, 1970.
41. Сиборг Г. В сб. «100 лет периодического закона химических элементов». М., «Наука», 1969.
42. Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+l)$ -групп. М., Атомиздат, 1968.
43. Клечковский В. М. «Докл. ТСХА». Вып. 47, 147 (1959).
44. Grosse A. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 509 (1965).
45. Гольдманский В. И. «Докл. АН СССР», 180, 1360 (1968).
46. Fermi E. Zeit. Phys., 48, 73 (1928).
47. Зоммерфельд А. Волновая механика. Т. 2. М., ГТТИ, 1933.
48. Иваненко Д. Д., Ларин С. П. «Докл. АН СССР», 88, 45 (1953).
49. Auluch F. et. al. Canad. J. Phys., 43, 1 (1968).
50. Seaborg G. Ann. Rev. Nucl. Phys., 48, 1, (1969).
51. Nakala R. J., Chem. Educ., 25, 229 (1948).
52. Клечковский В. М. «Докл. ТСХА». Вып. 84, 335 (1963)
53. Сиборг Г. В сб. «Вопросы истории естествознания и техники» (в печати).
54. Менделеев Д. И. Периодический закон. Основные статьи. М., изд-во АН СССР, 1958.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРОЦЕСС ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ. Б. М. Кедров	5
ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА . . СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ АТОМА (К ИСТОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ПЕРИОДИ- ЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ. М. А. Ельяшевич	41
ВМЕЩАЮТСЯ ЛИ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТОМОВ В РАМКИ ЧИСТО ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПРЕД- СТАВЛЕНИЙ? В. А. Фок	107
ОСНОВНАЯ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПЕРИОДИЧ- НОСТИ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕ- ЛЕЕВА. В. П. Шишожин	118
ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ. С. А. Шукарев	128
ТЯЖЕЛЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕ- МА. Д. Н. Трифонов	204

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ	Редактор Ю. В. Левинский
ЗАКОН	Художественный редактор А. С. Александров
И СТРОЕНИЕ	Художник А. Т. Кирьянов
АТОМА	Технический редактор Е. И. Мазель
	Корректоры О. В. Буй, Е. П. Пьянкова

Сдано в набор 6. VII 1970 г. Подписано к печати 25. V 1971 г. Т08454. Формат 84×108/32. Бумага кн. журнальная. Усл. печ. л. 12,6 Уч.-изд. л. 12,72 Тираж 40 000 экз. Цена 40 коп. Зак. изд. 68186 Зак. тип. 1341
Атомиздат, Москва, 103031, ул. Жданова, 5/7.

Ярославский полиграфкомбинат Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Ярославль, ул. Свободы, 97.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

На складах Союзкниги и Атомиздата имеется следующая литература:

ЛАВРУХИНА А. К., КОЛЕСОВ Г. М. **Образование химических элементов в космических телах.** 1962, 172 стр., 54 коп.

СИБОРГ Г. **Искусственные трансурановые элементы.** Перев. с англ. 1965, 168 стр., 43 коп.

ТРИФОНОВ Д. Н. **Структура и границы периодической системы.** 1969, 271 стр., 62 коп.

КАБАНОВ Ф. И. **Излучения помогают химикам.** 1968, 118 стр., 20 коп.

О систематике частиц. Атомы, ядра, элементарные частицы. Сб. статей. 1969, 158 стр., 31 коп.

ПАРНОВ Е. И. **На перекрестке бесконечностей.** 1967, 460 стр., 91 коп.

Заказы на книги принимает магазин № 8
(Москва, Центр, ул. Петровка, 15, Книжный магазин № 8,
Книга—почтой) или Атомиздат (Москва, К-31, ул. Жданова,
5/7, Атомиздат).

АТОМИЗДАТ