

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА <sup>1)</sup>.

А. Зоммерфельд.

Для теории периодической системы Бора <sup>2)</sup> большое значение имеет неравенство подразделений атомных электронных оболочек *K*, *L*, *M*, *N*..., открытое Стонером (Stoner) и Мэн Смитом (Main Smith); в теории Бора эти подразделения принимались равными. Подробности новой схемы приведены в таблице, в ней указаны подгруппы оболочек с числами электронов в каждой из них.

Таблица уровней X-лучей.

	$n_{11}$	$n_{21}$	$n_{22}$	$n_{32}$	$n_{33}$	$n_{34}$	$n_{44}$
<i>K</i> . . . .	2	—	—	—	—	—	—
<i>L</i> . . . .	2	2	4	—	—	—	—
<i>M</i> . . . .	2	2	4	4	6	—	—
<i>N</i> . . . .	2	2	4	4	6	6	8
	$n_1$	$n_2$		$n_3$		$n_4$	

*K* — оболочка одиночная, *L* — тройная, *M* — пятикратная и т. д., в согласии с данными, полученными из рентгеновских спектров (три абсорпционных кванта *L* и т. д.). Разумеется, главное квантовое число *n* для *K*-оболочки 1, для *L*—2 и т. д.

<sup>1)</sup> Одна из цикла лекций „Атомная физика“, читанных в Лондоне в марте 1926 г. Перевод сделан с некоторыми сокращениями: *Nature*, 117, 793, 1926.

*Прим. перев.*

<sup>2)</sup> Изложение этой теории можно найти в книгах: 1) Бор. Три статьи о спектрах и строении атомов. 2) Крамерс и Гольем. Строение атома и теория Бора. Гиз. 1-26. 3) Зоммерфельд. Строение атома и спектры. Гиз. 1926. Ср. также предшествующую статью Свинне.

*Прим. перев.*

В верхней строке таблицы расположены обозначения главных квантовых чисел, которые мы считаем необходимыми для классификации рентгеновых спектров. Кроме главного квантового числа  $n$ , в виде индексов отмечены два подчиненные квантовые числа. Они обозначаются символами  $k_1$  и  $k_2$  или  $k$  и  $j$ , при чем  $k_1 = k$ , а  $k_2 = j + \frac{1}{2}$ ;  $j$  — так называемое внутреннее квантовое число.

Все числа в таблице равны  $2k_2 = 2j + 1$ <sup>1)</sup>. Но  $2j + 1$  есть квантовый вес, или число ориентаций углового момента  $j$  в магнитном поле. Поэтому Мэн Смит и Стонер приравнивают число электронов в данном уровне квантовому весу  $2j + 1$  этого уровня.

В нижней строке таблицы приведены числа  $n_k$ , указывающие тип орбит. Мы должны обратить особое внимание на тот факт, что каждая из пары оболочек, образующих „релятивистский дублет“ в рентгеновом спектре, относится к одному и тому же орбитальному типу. Это обстоятельство полностью противоречит первоначальной точке зрения, на основании которой была выведена формула для релятивистского дублета.

Заменяя  $n_k$  через  $n_{kj}$ , мы сталкиваемся в области рентгеновых спектров с той же проблемой, как и для видимых спектров. Орбита одного электрона, казалось бы, должна полностью определяться двумя квантовыми числами  $n$  и  $k$ , третье число  $m$  дает ориентацию орбиты в пространстве; соответственно трем степеням свободы вращающегося электрона мы должны иметь всего три квантовых числа. Но уже в случае водорода, кроме  $n$  и  $k$ , требуется еще  $j$  для характеристики орбиты самой по себе; для полного описания орбиты, включая и ее положение в пространстве, требуется четыре квантовых числа. Неудивительно, что та же проблема возникает и для рентгеновых спектров; для описания одной орбиты и здесь нужны  $n_{kj}$ , а не  $n_k$ . Можно ли надеяться, что разрешение затруднения будет найдено в рамках новой квантовой механики, предложенной Гейзенбергом (Heisenberg) и развитой, например, Дираком (Dirac)?

Новая теория освобождает от старых затруднений с полуквантовыми числами и с различными деталями аномального эффекта Зеемана, но едва ли ей удастся выяснить новую степень свободы для орбитального электрона. По всей вероятности, придется в Гамильтонову функцию системы ввести новую гипотезу. В связи с этим мы должны указать на интересное предложение Гудсмита (S. Goudsmit) об электроне-волчке (гипотеза в некоторых отношениях еще ранее высказана Парсоном (Parson), однако, без определенной связи с кван-

<sup>1)</sup> Системы квантовых чисел, применяемые различными авторами, несколько различаются друг от друга. Этим объясняется кажущееся расхождение числа возможных ориентаций, даваемого Зоммерфельдом, с тем, которое указано в предыдущей статье Свинне. Ред.

товыми числами); может быть, здесь и находится объяснение недостающей степени свободы<sup>1)</sup>.

Число  $j$  индивидуального электрона не должно смешиваться с  $j$  всего атома, внешняя оболочка которого, вообще говоря, состоит из нескольких орбит разбираемого типа. Мы будем отмечать  $j$ , относящееся к атому, черточкой наверху  $\bar{j}$ , при чем  $\bar{j}$  относится к атому в основном, невозбужденном состоянии. Иными словами,  $\bar{j}$  есть внутреннее квантовое число основного термина. В 1925 г., я в *Physikalische Zeitschrift* формулировал две теоремы относительно  $\bar{j}$  основного термина и его отношения к положению элемента в периодической системе:

1. Всякая завершенная подгруппа характеризуется тем, что  $\bar{j} = 0$ .
2. Элемент, непосредственно следующий или предшествующий элементу с завершенной подгруппой, имеет значение  $\bar{j}$ , тождественное с  $j$  той подгруппы, к которой относится элемент.

Нижеследующая схема дает примеры этих теорем

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII...	XVII	XVIII
$\bar{j} =$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$ ....	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$
$j =$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	..	$\frac{3}{2}$	0	$\frac{3}{2}$	..	..	0?	$\frac{5}{2}$ ....	$\frac{5}{2}$	0

Римскими цифрами указано число электронов во внешней оболочке (какого угодно рода) в различных случаях. Счет идет от начальной стадии оболочки и применяется одинаково как к  $N$ , так и к  $M$  и к  $L$ -оболочкам, если в них имеется достаточное число электронов.

Я могу только очень кратко коснуться спектроскопических доказательств этой схемы и должен опустить все детали:  $\bar{j} = 0$  в столбце II найдено у гелия и щелочных земель, в столбце IV в олове и свинце и, вероятно, также в ионизованном азоте ( $N^+$ ). В столбце VIII  $\bar{j} = 0$  установлено у неона, в столбце XII это сомнительно, а столбец XVIII (никель, палладий, платину) мы рассмотрим ниже,  $\bar{j} = \frac{1}{2}$  в столбце I обозначает  $s$  — терм щелочей, а в столбце III  $^2P_1$  — терм алюминия, галлия, индия и таллия и т. д. для д угих.

Кроме того, несомненно, можно ожидать, что азимутальное квантовое число электрона, связанного последним, будет то же, как и  $k$

<sup>1)</sup> Из последней статьи Гейзенберга и Иордана (Jordan) следует, что новая квантовая механика и электр. он-волчок нужны для объяснения релятивистского дублета, возникающего между двумя уровнями, отличающимися по  $j$ , а не по  $k$ , как было в первоначальной теории. Статья помещена в *Zeitschrift für Physik*.

периодической системы, т.-е. совпадает с первым индексом в  $n_{kj}$ . На этом основана, в спектроскопическом отношении, теория периодической системы Бора. Но это  $k$  в случае атомов с несколькими валентными электронами отлично от „группового квантового числа“  $l$ , введенного (но с другим обозначением) в работе Рэсселя (Russel), Саундерса (Saunders) для щелочных земель. Кажущиеся исключения из схемы Бора, например, для железа и титания, основаны на смещении  $k$  и  $l$ , что впервые указано Рэсселем и Саундерсом.

Теперь мы переходим к химическим применениям.

Основной принцип химической связи можно выразить, как стремление к завершению подгруппы. Законченная группа из 8 электронов стала привычной давно, при чем хорошо известно, как простейшие двойные соединения приближаются к такой конфигурации инертных газов с обеих сторон. Следующая по важности — „парная оболочка“ (two-shell), типичным примером которой является гелий; здесь два электрона вращаются в противоположных направлениях, так что их моменты взаимно уничтожаются. Примером может служить  $\text{LiH} \equiv \text{Li}^+ \text{H}^- \equiv \text{He}_2 \text{He}_1^1$ ). Элементы цинк, кадмий, ртуть относятся к этому же классу, два внешних электрона связаны у них подобным же образом; нам известно много очень устойчивых соединений, приближающихся к этой конфигурации. Я укажу только на немногие, например,  $\text{PbO}$  (или  $\text{PbS}$ ), в которых свинец двувалентен, иными словами, свинец приобретает здесь „парную оболочку“ ртути, отдавая два электрона кислороду или сере. Действительно,  $\text{PbO}$  устойчивее  $\text{PbO}_2$ , хотя в последнем соединении свинец обладает, как говорят, „правильной“ валентностью. Можно указать также соединения одновалентного таллия и трехвалентных мышьяка, сурьмы и висмута, в которых имеется стремление к парной оболочке типа гелия. Таким образом, работы Мэн Смита и Стокера, несомненно, приведут химиков в будущем к тому, что в спекуляциях о химическом средстве придется учитывать не только восьмикратную оболочку, но с равным правом и парную оболочку.

Займемся теперь так называемой восемнадцати-электронной оболочкой, завершающейся, как предполагают, на концах триад никелем, палладием и платиной. Несомненно, что элементы медь, цинк, серебро, кадмий, золото и ртуть в их химических соединениях часто фигурируют с восемнадцати-электронными оболочками. Но действительно ли эта оболочка завершена, как оболочка инертного газа? Каковы спектроскопические данные по этому вопросу? Для палладия положение ясно и бесспорно: основной терм здесь  $^1S_0$ , терм, лежащий значительно ниже других уровней. Таким образом, палладий имеет законченную

<sup>1)</sup>  $\text{He}_2$  обозначает гелиевую конфигурацию с тройным зарядом ядра ( $\text{Li}^+$ ),  $\text{He}_1$  соответствует гелиевой конфигурации с одинаковым зарядом ядра.

оболочку. Иначе обстоит дело в отношении никеля или платины. В никеле основной терм  ${}^3F$  с термом  ${}^3D'$ , лежащим немного выше, в платине основной терм  ${}^3D'$ . Это отражается в химических и спектроскопических свойствах последующих элементов: меди, серебра и золота. Серебро во всех случаях, без исключений, одновалентно, при удалении его единственного валентного электрона оно переходит к устойчивой конфигурации палладия. Медь одно- и двухвалентна, золото одно- и трехвалентно. Следовательно, здесь, кроме валентного электрона, может быть отнят один или большее число электронов из внутренних частей атома. Внутренняя часть атома в меди и золоте не закончена, что согласуется со свойствами никеля и платины.

Тот же результат получается из спектроскопических свойств этих элементов. У серебра простой спектр, похожий на щелочные спектры, у меди же и золота, кроме системы щелочных дублетов, в спектре обнаруживается большое число посторонних линий. Весьма характерно, что Шт ю к л е й н (Fr. Stücklein, ZS. f. Phys. 34, 562, 1925) нашла для наиболее устойчивого состояния меди не  $s$ -терм дублетов, но один из термов, вероятно, относящийся к системе кваттетов. Этому в точности соответствует и незавершенная оболочка никеля. Таким образом, положение элемента в периодической системе дает нам надежные ключи к пониманию его спектра.

Свойства никеля и платины и тесно связанные с ними свойства меди и золота должны рассматриваться как частичное исключение из нашего правила о результирующих моментах момента  $\bar{j}$ ; условие  $\bar{j} = 0$  — признак завершенной подгруппы, но в некоторых случаях последний электрон, как раз завершивший подгруппу, может, по условиям энергии, с большей легкостью приспособиться где-нибудь в другом месте.

Мы переходим теперь к конечным членам тех подгрупп, которые отличаются от последующих подгрупп различными значениями не  $k$ , но  $j$ ; они относятся к одному и тому же орбитальному типу  $n_k$ , как и последующие элементы. Ясно, что тесное разделение менее отчетливо и менее заметно химически, чем рассмотренное выше завершение подгрупп. Рассмотрим сначала различие между  $n_{43}$  и  $n_{44}$  (для  $n=4$ ) в таблице I; оно встречается в редких землях и проявляется в различии цериевых и иттербиевых земель в особенности в магнитном отношении. Кривая парамагнетизма ионов, согласно Кабрере и С. Мейеру (Cabrega, Stefan Meyer), подымается до максимума и затем падает почти до нуля в конце цериевых земель, достигает еще большего максимума у иттербиевых земель, дидимия и холмия и, наконец, падает до нуля у кассиопейя (атомный номер 71).

Завершение подгруппы  $n_{32}$  не заметно спектроскопически, наоборот, завершение  $n_{21}$  обнаруживается тем, что  $\bar{j} = 0$  в олове и свинце,

и, вероятно, также в углероде и кремнии. Но в чем сказывается завершение подгрупп химически? Имеются ли соединения, стремящиеся к четверной оболочке, подобно тому, как имеется стремление к восьми- и восемнадцати-электронным оболочкам? Ответ имеет большое значение для понимания химических соединений, и я могу по этому поводу указать следующее, основываясь на наблюдениях Гримма (H. G. Grimm), относящемся к строению кристаллов некоторых алмазоподобных соединений (ZS. f. Phys., 1926).

Характер строения алмаза известен по работам сэра Вильяма Брэгга. Алмаз просто построен из тетраэдров таким образом, что каждый атом углерода окружен тетраэдром из других атомов углерода. Сернистый цинк кристаллизуется в таком же расположении в виде цинковой обманки: каждый атом цинка окружен тетраэдром атомов серы, и обратно. Но в вурците сернистый цинк кристаллизуется иначе. Здесь попрежнему имеются взаимно проникающие тетраэдрические системы, но структура гексагональная, а не кубическая; здесь тетраэдры расположены иначе друг относительно друга, чем в алмазе. Оба типа мы классифицируем, как тетраэдрические системы. Кристалл карборунда (CSi), имеющий большое техническое значение, также тетраэдрический, с различными модификациями, отличающимися друг от друга способом попеременного чередования алмазной и вурцитовой структур по гексагональной *C*-оси. В результате такого чередования повторяющееся расстояние здесь необычайно велико — почти  $40\text{Å}$  (правда, только в одной из модификаций).

Теперь нужно обратить внимание на следующее: такая тетраэдрическая структура встречается не только в 4-м столбце периодической системы (т.-е. в углероде, кремнии, карборунде, германии, олове), но и в соединениях соседних элементов, при чем соседи равно удалены с обеих сторон от четвертого столбца. Действительно, можно установить определенную теорему, что тетраэдрическая структура встречается только в таких двойных соединениях, оба компонента которых удалены самое большое на три клеточки от четырехэлектронной оболочки, при чем удаления для обоих компонентов должны быть равными.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
		Be	Al	C	N	O
			-Si			
Ag	Zn				S	J

Весьма естественно предположить, что во всех этих соединениях механизм связей тот же, как и в алмазе; ясно, что здесь неполярная

связь, так как она соединяет два одинаковых атома; отсюда мы заключаем, что и в сернистом цинке связь неполярная, т.-е. соединение не имеет вида  $Zn^{++}S^{--}$ . Это подтверждается измерением интенсивности X-лучей, которое, согласно Отту (H. Ott), определено не соответствует  $Zn^{++}$  и  $S^{--}$ , а, вероятно, относится к нейтральным Zn и S. Идея четырехэлектронной оболочки внушает даже обратное предположение  $Zn^{--}$  и  $S^{++}$ . Атом серы должен отдать два электрона для того, чтобы получить четырехэлектронную оболочку кремния, а цинк должен захватить два электрона, чтобы уподобиться германию с его четырехкратной оболочкой. Однако соотношения интенсивностей скорее указывают на нейтральные Zn и S. Аналогичным образом окись бериллия, в отличие от окиси магния и окиси кальция, по крайней мере, не является полярной солью  $Be^{++}O^{--}$ . В CaO и  $CaCO_3$  тетраэдрическая структура не наблюдалась, ее и нельзя ожидать теоретически, так как на расстоянии двух клеточек от Ca нет четырехэлектронной оболочки.

И предпочитаю пока не обсуждать механизм взаимной связи в таких четырехэлектронных оболочках, даже в простейшем случае— алмазе— мы ничего об этом не знаем. Наиболее вероятно, что связь осуществляется парами электронов, каждая из которых обегает вокруг двух атомов углерода, как это предполагается в теории Льюиса (G. N. Lewis) об общих электронах связи.

В заключение можно сказать, что теория периодической системы показывает, в каких элементах можно ожидать завершения подгрупп. В добавление к восьмиэлектронной оболочке инертных газов есть восемнадцати- и даже двухэлектронная оболочки, к которым, как и к цели, стремятся элементы в устойчивых соединениях. С другой стороны, тетраэдрическая структура кристаллов свидетельствует о существовании четырехэлектронной оболочки, определяющей соединение атомов такого же типа, как в алмазе. Эта связь осуществляется не электро-статическими притяжениями ионов, но, вероятно, создается нейтральными атомами. Есть основания надеяться, что великая химическая проблема неполярных связей приблизится к разрешению при ближайшем изучении тетраэдрических структур кристаллов.