

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ, КАК ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА ¹⁾.

Макс Борн.

Введение. Вопрос о физической природе химических сил при современном состоянии науки должен рассматриваться как задача теории квантов. Физики во главе с Нильсом Бором достигли за последние годы определенных представлений о структуре атомов из ядер и электронов. Наиболее важным вспомогательным приемом при этом послужило толкование линейных спектров оптической и рентгеновской области в связи с непосредственными измерениями ступеней атомной энергии по методу электронных толчков Франка и Гертца. Другие физические явления, например магнитные, играли только второстепенную роль. Таким путем удалось свести на физические, квантовые представления наиболее существенные черты периодической системы элементов, в которой химия сконцентрировала свои обширные сведения об атомах. Следующий шаг должен заключаться в истолковании образования молекул и строения последних. Задача моего доклада — сообщить о результатах и воззрениях в этой области.

1. Квантовое значение химической энергии.

До сих пор не удалось чисто теоретическим путем вычислить стационарные состояния и уровни энергии для каких-либо атомов кроме, водородного. Причина в том, что нам неизвестны квантовые законы связи нескольких электронов. Отсюда ясно, что точное, дедуктивное рассмотрение молекул, состоящих из нескольких ядер и электронов, невозможно. Здесь приходится прибегать к помощи эмпирических данных и удовлетворяться приближенными решениями.

В молекулах ясен сам собой исходный пункт для рационального расщепления динамической задачи на последовательные приближения: он заключается в малости электронной массы сравнительно с массой ядер. Для атома водорода это отношение составляет примерно $\frac{1}{1800}$

¹⁾ Доклад на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Иннсбруке 26 сентября 1924 г. Перевод из журнала „Die Naturwissenschaften“ 12, 1199, 1924.

для других атомов—еще меньше. С другой стороны, силы взаимодействия между электронами и ядрами одного порядка величины и скорости ядер очень малы в сравнении с электронными скоростями. В первом приближении поэтому движения электронов можно вычислить так, как будто бы ядра покоились. Отсюда получается следующий прием для определения энергии:

Общая кинетическая энергия молекулы аддитивно распадается на две части: кинетическую энергию ядер T_K и энергию электронов T_E . Потенциальную энергию U таким способом разложить нельзя. Общая энергия

$$W = T_K + T_E + U$$

может быть разложена в ряд членов различных порядков величины, соответственно вхождению в них малой электронной массы μ . Математическое исследование показывает, что в качестве параметра разложения нужно выбрать величину $\lambda = \sqrt{\frac{\mu}{m}}$, где m — примерно масса Н-атома. Выражение для энергии в первом приближении можно получить, полагая просто ядра закрепленными в каком-нибудь положении и пренебрегая их кинетической энергией T_K , тогда

$$V = T_E + U.$$

Эта величина зависит от постоянных избранных координат ядер и от переменных координат электронов.

Далее, нужно применить к электронным движениям теорию квантов. В действительности выполнить эти расчеты нельзя не только вследствие их сложности, но прежде всего потому, что истинные квантовые законы нам не известны. Однако форму результата указать можно. Именно, V будет функцией определенных квантовых чисел $n_1, n_2, \dots$. Далее остается зависимость от произвольно избранных положений ядер. Мы указываем эту зависимость, вводя в качестве аргументов расстояния между ядрами $r_{12}, r_{13}, r_{23}, \dots$:

$$V(n_1, n_2, \dots; r_{12}, r_{13}, r_{23}, \dots).$$

Следующая степень приближения заключается в том, что мы снова прибавляем кинетическую энергию ядер. Общая энергия молекулы будет:

$$W = T_K + V(n_1, n_2, \dots; r_{12}, r_{13}, \dots).$$

Математический анализ [1] показывает, что это выражение верно, если пренебречь членами порядка $\lambda^2 = \frac{\mu}{m}$ (т.е. если допустить ошибку порядка величины $3 \cdot 10^{-7}$).

Полученное выражение для энергии показывает, что при данной электронной конфигурации, т.е. заданных квантовых числах $n_1, n_2, \dots$, молекула ведет себя так, как будто бы между ядрами имелась потенциальная энергия, зависящая только от взаимных расстояний между ядрами. Для того, чтобы молекула вообще могла существовать, ядра должны находиться в равновесной конфигурации, что соответствует минимуму V . Все движения ядер могут в таком случае рассматриваться как результат наложений вращений или гироскопических движений ядерных равновесных конфигураций (которые можно представлять себе твердыми) и колебаний ядер относительно друг друга. При этом надо еще учитывать результирующий вращательный момент электронных движений [2].

Каждая молекула существует в различных модификациях, отличающихся типом электронных орбит и значениями соответствующих квантовых чисел $n_1, n_2, \dots$. Наиболее устойчива модификация с наименьшими квантовыми числами, например $n_1 = 1, n_2 = 1, \dots$; без внешнего воздействия такая модификация может существовать неограниченно долго и соответствует нормальному состоянию молекулы. Здесь нам и придется иметь дело только с этим нормальным состоянием, только оно имеет значение в обычной химии. Свойства возбужденных состояний с высшими квантовыми числами в последнее время также обстоятельно изучались (в особенности Франком и его школой), но здесь мы оставляем эту „патологическую химию“ без рассмотрения.

Положив в $V, n_1 = 1, n_2 = 1, \dots$, мы получаем энергию нормальной молекулы:

$$W = T_K + V(r_{12}, r_{13}, r_{23}, \dots).$$

Химическая теплота образования при абсолютном нуле соответствует значению V_0 функции V в равновесии. Далее, для химии важны равновесные расстояния r_{12}^0, r_{13}^0 и выводимые из них моменты инерции, входящие в химические постоянные; существенны также числа колебаний (определяемые второй производной от V), от которых также зависит химическая постоянная и, кроме того, удельная теплота при высоких температурах.

Таким образом для химии не важно знать общий ход V в зависимости от междядерных расстояний. Достаточно знать ограниченное число постоянных, получаемых из V (равновесные расстояния r_{ik}^0 , значения V и ее вторых производных при равновесии).

Часть этих постоянных можно определить непосредственно чисто физическими измерениями, пользуясь полосатым спектром. Из этого спектра можно получить моменты инерции (а отсюда во многих случаях величины r_{ik}^0), числа колебаний и часто даже еще более высокие производные V в равновесии. Но значение энергии V_0 , теплоту образования определить непосредственно таким образом пока нельзя.

Цель динамической теории молекулы заключается в теоретическом расчете функции V и выводимых из нее постоянных, прежде всего теплоты образования V_0 . Прежде чем заняться этим подробнее, мы изложим коротко, как представляется с точки зрения этой теории учение о химическом равновесии и скорости реакции.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ.

Классический период учения о химическом равновесии, период применения термодинамических методов, получил некоторое завершение в теореме Нернста. Вычисление равновесий и сродства удалось свести к величинам, определенным чисто физическими измерениями.

Атомная физика ставит более широкую задачу получения этих постоянных из динамически элементарных процессов. Одновременно она требует статистического обоснования термодинамических формул при учете квантовых законов.

Эта проблема теперь может также считаться разрешенной. Квантовая статистика в форме примыкающей к гиббсовским функциям распределения или основанная на новом методе Дарвина и Фоулера [3], оперирующем только со средними величинами, дает надежно и просто любую формулу, необходимую для решения статистической задачи. Для этого необходимы следующие данные:

1. Значения энергии W_1, W_2 , стационарных состояний всех частиц, участвующих в системе. 2. Статистические веса или априорные вероятности $p_1, p_2, \dots$ этих состояний. 3. Положение, впервые введенное Закуром (O. Sakur) и Тетроде (Tetrode) и заключающееся в следующем: в фазовом пространстве поступательного движения (не ограничиваемого никакими квантовыми условиями) любому объему величины h^3 (h — постоянная Планка) соответствует вес 1. В таком случае наиболее общая формулировка теоремы Нернста содержится в следующем положении: квантовые состояния с наименьшими квантовыми числами в конденсированных системах обладают равным статистическим весом.

Эти данные и положения дают не только теорию равновесия обыкновенных атомов и молекул, но пригодны и для случая отщепления электронов, ионизации. Я напому только об успешном применении этих соображений для объяснения звездных спектров в работах Эггерта (J. Eggert), Сага (Megh Nad Saha), Фоулера (Fowler) и др.

Наоборот, химическая кинетика еще далека от удовлетворительной теории. Я пользуюсь здесь, однако, случаем, чтобы указать на один пункт, важный для понимания возможности соединения двух атомов.

При образовании соединения, сопровождающегося выделением энергии, мы имеем дело с элементарным актом притяжения двух ато-

мов, которые летят друг на друга и остаются вместе; при этом разумеется освобождающаяся энергия должна быть тем или иным путем отведена от реагирующей пары атомов. Рассматривались два способа осуществления этого: 1. Отдача энергии посредством излучения. 2. Отдача энергии при „тройном соударении“, т.е. передача освобождающейся энергии третьей частице (атому или молекуле), не принимающей участия в реакции, но находящейся в сфере действия двух реагирующих частиц.

Отдача энергии в виде излучения может произойти только в определенных случаях, которые нетрудно указать; это может случиться при соединении двух заряженных частиц, — соединении, сопровождающемся возникновением электрического момента (захват электрона, соединение двух ионов). Такие случаи мы рассматривать не будем, ограничившись образованием неполярных молекул из нейтральных атомов, когда излучение невозможно.

Расчеты Поляного (Polanyi) и Герцфельда (Herzfeld) показали, что частота процессов образования согласуется с предположением „тройных соударений“. Для того чтобы обосновать это теоретически, обыкновенно аргументировали так: молекула, содержащая энергию большую, чем работа ее диссоциации, тотчас же снова распадается; так как при соударении реагирующих атомов должна несомненно существовать энергия, по крайней мере равная работе диссоциации, то эти два атома не могли бы остаться вместе, если бы избыток энергии не был отведен третьей частицей.

Франк и я [5] заметили, что предпосылка такого заключения ошибочна. Молекула может удерживать энергию значительно большую, чем ее работа диссоциации. Прежде всего такая избыточная энергия может быть накоплена посредством электронного перехода: это происходит, например, при поглощении света водородной молекулой, которая, как известно, поглощает ультрафиолетовый свет (излучая его снова в виде полосатого спектра) с энергией, во много раз превышающей работу диссоциации. Далее можно показать, что энергия движения ядер может быть больше работы диссоциации. Минимально оценивая силы во вращающейся молекуле, не совершающей колебаний, мы находим, что ротационная энергия может вдвое и втрое превысить работу диссоциации, прежде чем центробежные силы разорвут молекулу. Все это делает обычную аргументацию в пользу необходимости „тройных соударений“ необоснованной. Франк и я пришли, однако, к выводу, что соударения такого типа все же необходимы, но на другом основании. Это основание лежит в различии поступательных и внутренних движений в отношении квантовых ограничений. Поступательные движения могут быть с любой энергией, внутренние движения определяются квантовыми условиями и имеют дискретные уровни энергии. Когда два атома сталкиваются, стремясь к соединению, то

их центр тяжести до и после соударения движется прямолинейно; энергия свободных атомов относительно центра тяжести имеет до соударения какую-нибудь произвольную величину, после соединения, однако, энергия может иметь только одно из тех дискретных значений, которые соответствуют стационарным состояниям молекулы (колебания и вращения ядер также квантуются). Вероятность совпадения этих двух значений энергии бесконечно мала, следовательно остается избыток энергии, который нужно отдать какой-нибудь третьей частице для того, чтобы вообще новая молекула могла возникнуть.

Мы видим, что здесь квантовая теория существенно определяет механизм химической кинетики.

3. Приближенный прием вычисления энергии образования.

Единственный случай, для которого имеется серьезная попытка действительного расчета функции V , это положительный ион водородной молекулы H_2^+ . В этой задаче имеются два ядра и один электрон: если в первом приближении рассматривать ядра покоящимися, то мы имеем уже разрешенную Якоби проблему о двух центрах. Движение электрона многократно периодическое, к нему позволительно применять квантовые правила, оправдавшиеся для водородного атома. Паули (W. Pauli junior) и Ниссен (Niessen) [6] независимо друг от друга произвели эти вычисления, надеясь найти таким образом правильные уровни энергии для иона H_2^+ ; надежды, однако, не оправдались, вычисленные величины не согласуются с новейшими измерениями ионизационных и резонансных потенциалов Смита [7]. Истолковать такой отрицательный результат не легко. Во всяком случае мы приходим к выводу, что наши квантовые правила оказываются непригодными для связанных систем из нескольких ядер или нескольких электронов. Таким образом надежда продвинуться дальше путем точного расчета пока очень мала. Смысл затруднений проявляется уже на втором по простоте атоме гелия. Электроны гелия при своем движении образуют переменные поля высокой частоты; мы знаем, однако, что атомы реагируют на поля световых волн, частота которых того же порядка величины, совершенно не механически. Поэтому и нельзя ожидать, чтобы взаимодействия электронов в одном и том же атоме происходили по законам классической механики. Попытка изменения механики в смысле последовательного приспособления к основным идеям теории квантов находится пока в самой примитивной стадии. К таким попыткам я отношу формальный прием Гейзенберга [8], примененный для истолкования аномального явления Зеемана, и систематическое изменение классических формул теории возмущения, недавно предложенные мною [9] (превращение дифференциальных уравнений в раз-

ностные). Направление всех таких попыток ясно: надо серьезно систематически провести прерывную физику атома, покоящуюся на целых числах. До решения такой задачи еще далеко.

Временно мы должны удовлетворяться приближенными приемами, основанными не на чисто теоретических принципах, но использующими эмпирические факты. В установлении такой точки зрения я вижу заслугу воззрений Косселя. Коссель [10] отметил, что имеется предельный случай, доступный динамической обработке без существенного применения специальных квантовых представлений. Это — случай крайних полярных соединений, возникающих в результате наложения двух ионов, заранее образовавшихся благодаря электронному обмену. При таком соединении готовых ионов, главным образом действуют кулоновские силы притяжения. Таким образом здесь энергия соединения в главных чертах определяется двумя постоянными иона — его зарядом и объемом. Прогресс такого воззрения в сравнении с попыткой Берцелиуса, рассматривать химические силы как электростатические, можно отметить в двух отношениях. Во-первых, сделано ограничение на случай строго полярных соединений, точно определяемых при помощи периодической системы, во-вторых, введено понятие об ионном объеме, о котором во времена Берцелиуса, 100 лет тому назад знали столь же мало, как и о периодической системе. Отметить это нужно потому, что теорию Косселя часто неправильно понимают и потому принижают ее значение. Представление об ионах как заряженных твердых сферах разумеется только предельный случай, который может служить исходным пунктом для грубых приближений; из статей Косселя, однако, явствует, что он отдает себе отчет в этом обстоятельстве. В мою компетенцию как физика не входит суждение о том, не зашел ли Коссель с своим упрощением слишком далеко, применяя теорию к комплексным соединениям.

Выражая предложенный Косселем приближенный прием математической формулой, можно разложить квази-потенциальную энергию V двух ионов одного относительно другого в степенной ряд по обратным величинам расстояния r между ядрами. Этот ряд:

$$V = \frac{e_1 e_2}{r} + \frac{a_2}{r^2} + \frac{a_3}{r^3} + \dots$$

начинается членом кулоновского притяжения полных ионных зарядов e_1 и e_2 , дальнейшие члены представляют собою силы, возникающие благодаря взаимодействию электронов; эти силы могут быть притягательными и отталкивательными. В случае твердых шаров надо взять только первый член ряда, вместо остальных членов накладывается ограничение, что r не может быть меньше, чем сумма радиусов сфер.

Вместо этого можно, кроме первого кулоновского члена, ввести еще единственный отталкивательный член с высокой степенью r^{-1} , т.-е. написать:

$$V = \frac{e_1 e_2}{r} + \frac{a_n}{r^n}.$$

4. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ.

Для количественной обработки этого предположения нужно убедиться в том, что, ограничиваясь двумя написанными членами, мы не делаем большой ошибки. В этом и коренится включение в ход наших рассуждений кристаллической решетки. В ионной решетке, в которой, как, например, в каменной соли, каждый ион симметрично окружен другими ионами, деформации ионов могут состоять только во всесторонних сжатиях или расширениях. Наоборот, в бинарных молекулах, например, в парах NaCl, — односторонние действующие силы могут вызвать сильные односторонние искажения. Для кристаллической ионной решетки уже из простых соображений симметрии следует, что, кроме кулоновского члена, должен существовать единственный не исчезающий член с высоким показателем n . Этим членом для пробы мы и удовлетворимся.

Рассмотрение ионных решеток и позволило достигнуть количественного расчета энергии. При этом пришлось преодолеть некоторые математические затруднения, связанные с плохой сходимостью рядов, представляющих кулоновскую энергию ионов решетки. Маделунг и Эвальд [11] разрешили эту задачу столь совершенно, что в настоящее время для всякой ионной решетки можно вычислить электрическую энергию с относительно небольшим трудом.

Для точного определения отталкивательного члена, т.-е. постоянной a_n и показателя n , можно воспользоваться надежными эмпирическими данными, именно рентгенометрически определенной постоянной решетки и сжимаемостью. При этом оказалось, что значение n для всех щелочных галогенидов близко к 9, что согласуется с высокой (кубической) симметрией ионов и решетки.

В результате такого вычисления получают величину, называемую „энергией решетки“. Эта энергия равна работе, необходимой для разрушения решетки на бесконечно удаленные друг от друга ионы. Энергия решетки еще не тождественна с измеряемой теплотой образования. Последняя соответствует работе, потребной для соединения нейтральных атомов. Нужно поэтому знать еще работу, необходимую для превращения атомов в ионы. Эта работа в свою очередь состоит из работы ионизации катионов и энергии, освобождающейся при захвате электронов анионами, — так называемого электронного сродства (Elektronenaffinität) анионов. Обе эти величины — атомные постоянные,

при определении их нельзя обойти теорию квантов. Однако эти постоянные не относятся к главе об образовании молекул, но к учению об атомной структуре. Мы видим, следовательно, существенное преимущество в ограничении только полярными соединениями; здесь возможно разбить энергию образования на две части [12]: одна часть состоит из атомных постоянных (ионизационный потенциал, сродство к электрону), вторая часть (энергия решетки) может быть крайне просто вычислена с помощью электростатики, при чем квантовые свойства ионов выражаются простой отталкивательной силой с постоянными, которые можно определить эмпирически. Связь этих частичных энергий с теплотой образования лучше всего выясняется при рассмотрении простого кругового процесса.

В состоянии ли атомная теория действительно дать требуемые здесь атомные постоянные? К сожалению, это возможно только для работы ионизации катионов. Для водорода она вычисляется на основании боровской модели, в других случаях измеряется электрическими или оптическими методами. Для определения сродства к электрону анионов мы не имеем прямых методов определения. Спектроскопический метод, предложенный Франком [13], по новым исследованиям Ольденберга [14], к цели не приводит. Для проверки теории необходимо, однако, как-нибудь, пользуясь другими измерениями, исключить электронное сродство. Это возможно на основании исследования Фута и Молера и более точной работы Книппинга [15], которые измерили по методу электронных соударений работу разложения галлоидо-водородных соединений на атомные ионы. Из всех эмпирических данных, потребных для расчета энергии решетки, ненадежна только теплота диссоциации водорода. Если взять для этой теплоты 80 больших калорий, то согласие между электростатической энергией решетки и вычисленной по измерениям получается столь хорошим, что обратно отсюда позволительно заключить о правильности избранной цифры. (ср. таблицу I).

Таким образом электростатический расчет, повидимому, пригоден. К сожалению, для более сложных решеток он утомителен и ограничен только теми случаями, когда ионы не испытывают односторонних деформаций (см. табл. I, стр. 347).

Польза понятия об энергии решетки для уяснения химических взаимоотношений не ограничивается только электростатическим методом расчета; энергию решетки можно вывести с помощью круговых процессов на основании измеренных величин и затем исследовать, не обнаруживается ли каких-либо закономерностей при сравнении различных классов соединений. Этим путем пошел с большим успехом Гримм [16]. Действительно оказалось, что энергия решетки обнаруживает значительно более простые и ясные закономерности, чем измеряемая теплота образования, складывающаяся из различных частей

ТАБЛИЦА I.

Энергия решетки U в ккалориях.

	U электростати- ческая.	U наблюдаемая.
NaCl	183	182
NaBr	170	171
NaJ	159	158
KCl	165	162
KBr	154	155
KJ	144	144
RbCl	161	155
RbBr	151	148
RbJ	141	138

(ионизационный потенциал, сродство, к электрону, теплота сублимации, энергия решетки).

Гримм и Герцфельд [17] обстоятельно ответили на следующий вопрос, ими же поставленный: каким образом можно истолковать обычную теорию валентностей на основании динамической интерпретации, и не ведет ли последняя дальше, объясняя исключения от строгих правил валентности? Они пользовались методом рассмотрения на ряду с действительно существующими соединениями и „виртуальных“ соединений, вычисляя теоретически (приблизенно) для них энергию решетки. Оказывается, что теплота образования, считающаяся мерой устойчивости, обнаруживает резкий максимум для действительно существующих соединений. Так, например, для одновалентных хлористых соединений получаются следующие цифры (таблица II):

ТАБЛИЦА II.

Теплоты образования одновалентных хлоридов.

ClNe . . . -254	ClNa . . . 98,6	ClMg . . . 18
ClA . . . -126	ClK . . . 104,1	ClCa . . . 52
ClKr . . . -95	ClRb . . . 105,0	ClSr . . . 57

Из таблицы видно, что хлористые соединения благородных газов невозможны, щелочные хлористые соединения обнаруживают высокую устойчивость, соединения ClCa и ClSr возможны, но обладают малой устойчивостью; по теории неизменных валентностей эти соединения существовать не могут, в действительности соединение CaCl наблюдалось.

К сожалению, пока таким энергетическим методом можно исследовать только те соединения, в которых превращаются большие количества энергии, только в этом случае точность наших теоретических определений энергии достаточна. Но мысль о динамической интерпретации химического сродства, осуществленная здесь впервые, несомненно будет еще играть большую роль.

5. Деформация ионов.

Указанные исследования несколько обнадежили в смысле правильности метода; после этого можно было попробовать отбросить первоначальное упрощение Косселя, учитывая взаимную деформацию электронных орбит в ионах. Такая деформация должна существовать уже в молекулах пара хлористого натрия, на что мы указывали выше.

Большая заслуга К. Фаянса [18] заключается в указании важности такой деформации ионов. Он обработал с этой точки зрения большой химический материал, о чем он только что докладывал в своем сообщении. Мне нет надобности поэтому излагать эти интересные вопросы, во многих отношениях касающиеся нашей темы. Для ясности я желал бы, однако, отметить различие направлений работы Фаянса и нашей. Фаянс обращает внимание главным образом на то, что один и тот же ион несколько различен в разных соединениях; в качестве критерия для этого он пользуется деформируемостью (*Deformierbarkeit*) иона, измеряемой по молекулярной рефракции. Так, например, Cl-ион в соединениях HCl и NaCl заметно отличается, как можно заключить из рассмотрения постоянных рефракций. На этом Фаянс основывает систематику взаимных влияний ионов, извлекая разнообразные и важные химические следствия¹⁾.

Направление наших рассуждений приводит к несколько отличной точке зрения. Для количественного расчета энергии взаимная деформация ионов прежде всего представляла искажающее влияние: ее надо было всюду опасаться, и приходилось отыскивать случаи, где деформация незначительна и проста. Такие случаи были найдены в кристаллах солей с высокой симметрией, где могла быть только всесторонняя деформация. Остаточные различия в рефракции ионов при переходе от одних кристаллов к другим являются признаком этой всесторонней деформации, которая несколько изменяет силы, противодействующие световому полю. Для расчетов энергии такая деформация не имеет значения. В тех случаях, где благодаря недостаточной симметрии приходится считаться с односторонними деформациями, ее надо учитывать при взаимодействии ионов. Таким образом дело не в том, насколько

¹⁾ См. предшествующую статью К. Фаянса. *Ред.*

велика деформация, существующая в готовом соединении и измеряемая по изменениям рефракции, но какова „деформируемость“ изолированного иона. Эта деформируемость измеряется одной (или несколькими) постоянными, входящими наряду с зарядом и объемом (или показателем отталкивания n) в разложение функции энергии U по степеням r .

Простейший тип деформации получается от однородного электрического поля E . При этом возникает электрический момент, пропорциональный полю $p = \alpha E$, и энергия:

$$W = \frac{\alpha}{2} E^2.$$

Постоянная α есть мера поляризуемости (Polarisierbarkeit) атома или иона.

С точки зрения прежней теории, оперировавшей с квази-упруго-связанными электронами (например, в теории дисперсии), эта поляризуемость понятна сама собой. Но и теория квантов приводит к тому же результату. Здесь, правда, существует исключение — нейтральный атом водорода (и водородоподобные ионы). В этом случае электрическое поле образует добавочную энергию, пропорциональную полю и возникающую оттого, что кеплеровский эллипс внешнего электрона, покоящийся при отсутствии поля (если пренебречь поправкой теории относительности), начинает в поле совершать вековые движения. В спектре это движение соответствует эффекту Штарка в водородных линиях. Во всех других (невозбужденных) атомах электроны атома движутся в не-кулоновском центральном поле, а потому и в отсутствии поля обладают сильным движением перигелия. Добавочная энергия, образуемая внешним полем, не будет содержать поэтому члена прямо пропорционального полю, так как он выпадает; энергия будет иметь форму $W = \frac{\alpha}{2} E^2$. Здесь имеется, следовательно, только небольшой квадратичный эффект Штарка, подобный тому, который наблюдал Ладенбург [19] в атоме натрия. Электрический момент получается из энергии дифференцированием; мы имеем:

$$P = \frac{dW}{dE} = \alpha E,$$

как и было написано выше.

К сожалению, ни в одном случае нельзя еще вычислить постоянную α из атомной модели; приходится удовлетворяться эмпирическими определениями. В этом отношении давно известен способ измерения рефракции, которая пропорциональна α . Для нейтральных атомов и молекул такой прием приводит к хорошим однозначным результатам. В случае поляризации ионов оптические измерения дают только сумму значений α всех наличных ионов, и возникает задача вывести отсюда α для отдельных ионов. Поскольку рефракция фактически аддитивна, доста-

точно, очевидно, сделать абсолютное определение для одного иона, отсюда из измерений суммы найдутся значения α всех ионов. Такие измерения с растворами выполнены Гейдвейллером [20] и Вазастьерна [21]. Фаянс и Иоос [18] на ряду с этим пользуются

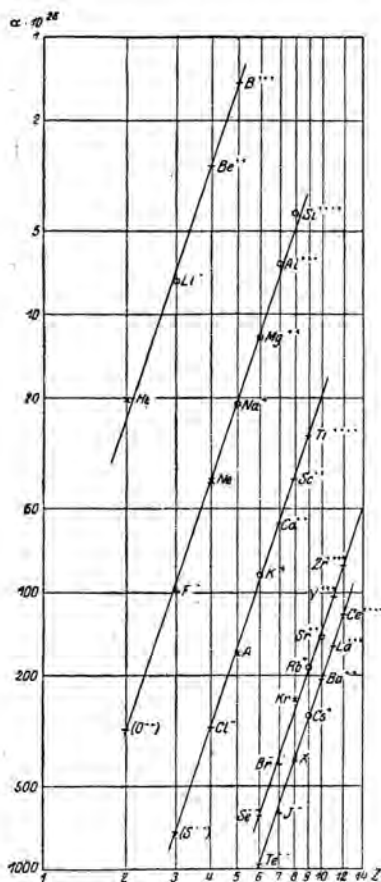


Рис. 1.

рефракцией в твердых солях. Предположение, необходимое для определения абсолютной величины, состоит в том, что значениями наименьших катионов, как, например, H^+ , Li^+ , можно пренебречь в сравнении с величинами α анионов. Гейзенберг и я [22] на ряду с этим выработали совершенно независимый прием, который для простых металлических ионов прямо дает отдельные значения α . В этом способе пользуются сериальными спектрами, излучаемыми при нейтрализации ионов посредством захвата электронов. Если бы ион, который фигурирует здесь в отношении внешнего захватываемого электрона в качестве атомного остатка, был твердым, то спектр почти точно совпадал бы с водородным, поскольку электрон пробегает вдали от атомного остатка. Фактические отклонения измеряемого спектра от водородного для таких внешних орбит дают меру поляризуемости, α , остатка, т.е. иона. Гейзенберг и я нашли, далее, что эти величины α для ионных рядов однотипного строения следуют простому закону. Если уменьшить Z атомный номер ионов такого ряда (например, O^{--} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{++} , Al^{+++} , Si^{++++}) у всех на одно и то же „число затенения“ s^1) и составить выражение для „эффективного“ числа зарядов ядра:

$$Z_{eff} = Z - s,$$

то α оказывается пропорциональным Z_{eff}^3 . При этом s очень близко к „числу затенения“, применяемому для представления рентгеновских

¹⁾ Электроны, находящиеся вблизи атомного ядра, как бы „затеняют“ действие положительного заряда на внешний электрон. „Число затенения“ (Abschirmungszahl) показывает, на сколько единиц фиктивно следовало бы уменьшить заряд ядра, чтобы, не обращая внимания на присутствие других электронов в атоме, приблизительно описать движение внешнего „водородоподобного“ электрона.

термов. По существу этот вывод не что иное как положение старой теории Клаузиуса-Мозотти о том, что α имеет размерность объема, так как в теории Бора линейные размеры атома пропорциональны Z_{eff}^{-1} . На рисунке 1 эта закономерность изображена графически: Z_{eff} и α нанесены в логарифмической шкале, поэтому соотношение между ними представляется прямыми линиями.

Постоянная α играет роль и в других областях атомной физики; я напому только об электрическом толковании Ван-дер-ваальсовских сил сцепления в работах Дебая и Кэзома [23].

6. Электрическая энергия полярных молекул.

Для нашей теории химических связей мы должны установить, какое влияние имеет поляризуемость на разложение в ряд по r^{-1} квази-потенциальной энергии V . Легко видеть, что поляризуемость приводит к наличию члена порядка r^{-4} . Если добавить его к тем членам, которые требуются теорией кристаллов, то мы получим:

$$V = \frac{e_1 e_2}{r} + \frac{a_4}{r^4} + \frac{a_n}{r^n},$$

при чем

$$a_4 = -\frac{1}{2} (a_1 e_2^2 + a_2 e_1^2).$$

Эта формула непосредственно применима к вопросу об энергии образования молекул паров бинарных солей. Их структура, как мы уже отмечали выше, заметно определяется поляризуемостью ионов вследствие односторонности взаимодействия. Та же величина, очевидно, равна разности энергии решетки и теплоты сублимации. Последняя измерена Вартенбергом и его учениками [24] для щелочно-галогидных соединений. Поэтому Гейзенберг и я [22] могли непосредственно проверить теорию на опытных данных. Результаты собраны в таблице III на стр. 352.

Согласие очень хорошее, и одновременно оно дает новое независимое доказательство правильности энергии решеток для твердых солей.

Можно вычислить также многие другие свойства этих молекул солей, например момент инерции, число колебаний и пр.; однако для этого нехватает необходимых наблюдений.

Прежде чем перейти к изложению дальнейших применений, я желал бы остановиться на одном воззрении, которое выдвинул против теории Косселя В. Нернст в новом издании своего распространенного руководства. Нернст утверждает, что согласно этой теории, например, в хлористом водороде наряду с молекулами HCl должны обнаруживаться также трехатомные ионы типа $\text{H}^+ \text{Cl}^- \text{H}^+$ и $\text{Cl}^- \text{H}^+ \text{Cl}^-$. Действительно, если вычислить теплоту реакции:



ТАБЛИЦА III.

Энергия соединения паров солей.

С о л и.	Энергия решетки—теплота сублимации.	Вычисленная энергия образования.
NaF	165	161
NaCl	138	139
NaBr	133	133
NaJ	121	126
KF	149	140
KCl	123	124
KBr	118	120
KJ	108	113
RbF	123	122
RbCl	118	119
RbBr	112	115
RbJ	103	110
CsF	135	129
CsCl	109	115
CsBr	102	110
CsJ	94	105

в предположении, что эти ионы являются твердыми заряженными сферами, то легко видеть, что теплота реакции равна нулю; таким образом в равновесии эти ионы должны существовать в большом количестве, чего на самом деле несомненно нет. Разумеется, это воззрение основано главным образом на предположении твердости ионов; если от твердости отказаться и ввести деформируемость ионов, то получится нечто совершенно иное. Расчет с точечными H^+ -ионами, заметно проникающими в анионы, слишком ненадежен, поэтому Гейзенберг [25] произвел расчет для пара NaCl; он нашел теплоту реакции, примерно, в 50 ккал и соответственно незначительную степень диссоциации (порядок величины 10^{-8}). В той же работе Гейзенберг высказал соображение о существовании электрических моментов у молекул типа H_2O или CO_2 ; эти моменты, по Дебаю [26]; определяют температурную зависимость диэлектрической постоянной, Иона [27] обнаружил их экспериментально. Обыкновенно их объясняют тем, что три атома в молекуле образуют треугольник, и никоим образом нельзя утверждать, что это предположение ошибочно — за него говорят многие детали инфра-красных полосатых спектров. Однако можно показать, что при некоторых обстоятельствах и прямолинейные

молекулы могут обладать моментом, так как вследствие деформации ионов асимметричное положение может оказаться более устойчивым, чем симметричное. Для водяного пара, по новым вычислениям Гунда (F. Hund), треугольная форма безусловно наиболее устойчива. Во всяком случае к этим вопросам молекулярной структуры можно подходить с нашими методами; при осторожном пользовании эмпирическими данными, в особенности абсорпционными полосами можно получить весьма надежные результаты.

Ионы таких радикалов, как CO_3 , NO_3 , ClO_3 , SO_4 и т. д., представляют другую область применений теории. Собственные колебания этих радикалов исследовал Шефер и его ученики [28]. Эти собственные колебания распознаются по тому, что они фигурируют почти в неизменном виде во всех соединениях данного иона как в растворах, так и в твердых кристаллах. В случае кристаллов, кроме того, часто возможно установить направление колебаний, пользуясь поляризованным светом с плоскостью колебаний, определенно расположенной по отношению к структуре кристалла. Обширное теоретическое изучение этих колебаний молекул и кристаллов на основании соотношений симметрии выполнено по моему предложению Брестером [29]. На основании этой работы для всякой данной структуры возможно предсказать число и направление каждого собственного колебания. На возможность, кроме того, количественных расчетов указывает, далее, работа Корнфельда [30] о колебаниях иона CO_3 ; при этом предполагается, что такой ион имеет форму равностороннего треугольника с тремя ионами O — в углах и ионом $\text{C}^{++ ++}$ в центре. Размеры треугольника приблизительно известны по рентгенограмме известкового шпата (CaCO_3). Далее, по измерениям Шефера известно, что из трех оптически активных собственных колебаний группы CO_3 колебания с наименьшей и наибольшей длиной волны происходят параллельно плоскости треугольника, колебания со средней длиной волны происходят перпендикулярно к этой плоскости. Это точно следует из теории Корнфельда при рациональном выборе поляризуемости O-ионов. Численное согласие частот колебаний также не плохо.

Подобные же вычисления должны быть сделаны для других ионов радикалов; здесь, однако, эмпирический материал не столь полон.

В качестве последней области применения нашей теории я упомяну о более тонких свойствах кристаллов, в которых сказывается поляризуемость ионов. Сюда относятся некоторые постоянные упругости, пьезоэлектричество и пр. Наиболее полный эмпирический материал в этом отношении имеется для цинковой обманки (ZnS). Гекманн (Hekmann) занят теоретической обработкой этого кристалла, и, повидимому, его результаты дадут ценные разъяснения в отношении применимости наших предположений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Совершенно ясно, как должна дальше развиваться эта теория. Исходя из строго полярных соединений, постепенно будут переходить к молекулам с менее выраженным полярным характером. Вводя одностороннюю деформируемость (поляризуемость) α , придется постепенно переходить к более сложным случаям деформации. Есть случаи, когда последняя может быть найдена оптически; например: в сильных электрических полях электрический момент зависит от возбуждающего поля не только линейно, но и квадратически (или, иными словами, α не постоянна, но является функцией поля). Это обнаруживается по Покельсу и Фохту^[31] в ацентрических кристаллах двойным преломлением, пропорциональным полю. Постоянные этого явления, относительно которого имеется только скудный эмпирический материал, должны быть введены в выражение энергии образования.

Можно надеяться, что по этому пути удастся пройти очень далеко. Но, разумеется, дойти до крайних неполярных соединений, простейшим из которых является молекула водорода, этим методом никогда не удастся. Нельзя выяснить общий ход функции с помощью степенного ряда (в данном случае разложение функции V по степеням r^{-1}). Получить результаты для таких молекул можно надеяться только от дальнейшего развития теории квантов.

Нужно ли потому, как, повидимому, желает Нернст, отказаться от проложенного теперь пути, указанного Косселем? Мне кажется, что такое ограничение ничем не может быть оправдано. То сопротивление, которое встречает наша динамическая теория полярных молекул со стороны многих химиков, понятно. В этой теории отсутствует удобный образ твердых направленных валентностей; но учение Вернера о координации и другие опытные данные давно уже поколебали понятие о твердых валентностях. Далее, даже для простых соединений нужно производить очень сложные расчеты, пользуясь физическими измерениями, например рентгеновской структурой, инфракрасными колебаниями и полосатыми спектрами. Но химическая энергия образования — только одна из многочисленных равноправных постоянных молекулы, что же касается расчетов, то для этого существуем мы, физики-теоретики. Повидимому, у многих отрицательное отношение к ходу наших мыслей основано на неприятном чувстве излишней простоты и грубости основного допущения нашей теории. Рассчитывать на основании электростатических притяжений, деформаций и т. п., по существу говоря, можно было бы и до возникновения квантовой атомной физики. На это можно сказать, что только атомная физика дала необходимые понятия и прежде всего надежный числовой материал. Проверить нашу теорию было немислимо для понятия

ионизационного напряжения, без анализа полосатых спектров и пр. Поэтому мы в праве надеяться, что каждый новый шаг в атомной физике будет полезен и для учения о строении молекул.

ЛИТЕРАТУРА.

1. M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74, 1, 1924.
2. H. A. Kramers, ZS. f. Phys. 13, 343, 1923; H. A. Kramers und W. Pauli, ZS. f. Phys. 13, 351, 1923.
3. C. G. Darwin and R. H. Fowler, Phil. Mag. 44, 450 und 823, 1922; Proc. Cambridge Phil. Soc. 21, 391 и 730, 1923; R. H. Fowler, Phil. Mag. 45, 1 и 497, 1923.
4. M. Polanyi, ZS. f. Phys. 1, 337, 1920; K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. 8, 132, 1922.
5. J. Franck und M. Born, Ann. d. Phys. Paschen-Heft, 1925.
6. W. Pauli jun, Ann. d. Phys. 68, 177, 1922; F. F. Niessen, Диссертация. Утрехт, 1922.
7. H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. 105 A, 116, 1923.
8. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 26, 291, 1924.
9. M. Born, ZS. f. Phys. 26, 379, 1924.
10. W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229, 1916.
11. E. Madelung, Phys. Zeitschr. 19, 524, 1918; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. 64, 253, 1921.
12. M. Born, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 21, 13 и 679, 1919; K. Fajans, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 21, 539 и 549, 1919.
13. J. Franck, ZS. f. Phys. 5, 428, 1921.
14. O. Oldenberg, ZS. f. Phys. 25, 136, 1924.
15. P. D. Foote and F. L. Mohler, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1832, 1920; P. Knipping, ZS. f. Phys. 7, 328, 1921.
16. H. G. Grimm, ZS. f. phys. Chem. 102, 113, 141 и 504, 1922; H. G. Grimm и K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. 16, 77, 1923.
17. H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. 19, 141, 1923.
18. K. Fajans, Die Naturwissenschaften 10, 165, 1923; K. Fajans и G. Joos, ZS. f. Phys. 23, 1, 1924.
19. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. 28, 51, 1924.
20. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 41, 499, 1913; 48, 681, 1915; 49, 653, 1916; Verh. d. Dtsch. phys. Ges. 16, 722, 1914.
21. J. A. Wasastjerna, Comm. Fenn. 1, стр. 7, № 37, 1913.
22. M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 23, 388, 1924. См. также D. R. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. 22, 409, 464, 1924; Proc. Roy. Soc. A. 106, 552, 1924.
23. P. Debye, Phys. Zeitschr. 21, 178, 1920; W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. 22, 129, 1921.
24. H. v. Wartenberg und Th. Albrecht, ZS. f. Elektrochemie. 27, 162, 1921; H. v. Wartenberg und H. Schulz, ZS. f. Elektrochem. 27, 568, 1921.
25. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 26, 196, 1924.
26. P. Debye, Phys. Zeitschr. 13, 97, 1912.
27. M. Jona, Phys. Zeitschr. 20, 14, 1919.
28. Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. 50, 283, 1916; ZS. f. Phys. 7, 297, 309 и 313, 1921; Cl. Schaefer и M. Thomas, ZS. f. Phys. 12, 330, 1923.
29. C. J. Brester, Дисс. Утрехт. 1923; ZS. f. Phys. 24, 324, 1924.
30. H. Kornfeld, ZS. f. Phys. 26, 205, 1924.
31. F. Pockels, Neues Jahrb. f. Min. Beil. 7, 203 и 224, 1890; Gött. Abh. 39, 1893; W. Voigt Magneto u. Elektrooptik (Лейпциг, 1909). глава IX.