

Электрическая природа молекулярных сил в кристаллах.

В. Р. Бурсиан.

До сравнительно недавнего времени область междумолекулярных, или так называемых «частичных» сил была весьма мало доступна нашему пониманию. Эти силы определяют собой тепловое и механическое поведение вещества; они лежат в основе того механизма, применяя к которому статистические методы (гипотезу теплового движения, модифицированную, где это является необходимым, теорией квантов) мы можем ожидать теоретического истолкования этих свойств. Существование таких сил несомненно: известно, что только при очень разреженном состоянии вещества, в газах при низких давлениях, где частицы находятся в среднем далеко друг от друга, можно ими пренебречь и получить на основании статистических соображений удовлетворительную картину явлений, т. - е. сделать кинетический вывод уравнения состояния «идеального» газа. Известно также, что для объяснения отклонений реальных газов от законов «идеального» газа фан дер Ваальсу пришлось допустить существование двоякого рода сил: притяжения на больших расстояниях (силы «сцепления») и отталкивания на очень близких, при чем последнее учитывалось им суммарно, в виде представления об «объеме» твердых молекул. Этих формальных допущений было достаточно, чтобы осветить во многих отношениях с количественной и во всяком случае вполне удовлетворительно с качественной стороны громадный круг явлений из области газообразного и жидкого состояния вещества. Указанный характер молекулярных сил с несомненностью выступает также и в основных свойствах твердого состояния: сопротивление сжатию, слишком большое, чтобы быть объяснено одним лишь тепловым движением,—как в газах,—свидетельствует об отталкивании, проявляющемся при сближении частиц, а громадные силы сцепления—о появлении притяжения при попытке удалить частицы друг от друга. Нормальное же состояние твердого тела является, очевидно, результатом равновесия этих двух сил. Однако, природа этих сил так и оставалась неизвестной, и можно было предвидеть, что, исходя из суммарного эффекта этих сил—эмпирических уравнений состояния, тепловых и упругих свойств

веществ, их внутреннего трения и т. п., вряд ли можно получить однозначный ответ об их природе.

В настоящее время оказалось возможным подойти к этому вопросу с другой стороны, именно, пытаясь теоретически конструировать поведение вещества, исходя из основных представлений о природе его частиц, полученных в других областях исследования.

Опытные исследования последних лет над рассеянием частиц α и рентгеновых лучей при прохождении через вещество и теоретические работы над структурой атомов и теорией серий спектральных линий в оптической и рентгеновой областях спектра дали нам довольно определенное представление об общем характере строения «частиц»: по теории Бора это—сложные динамические системы из положительно заряженных ядер и отрицательных электронов, управляемые в своем стационарном состоянии электростатическими силами взаимного притяжения и отталкивания. Объемы как ядер, так и электронов весьма малы по сравнению с размерами атомной системы и их взаимными расстояниями, что, вместе с аналогичностью законов Кулона и всемирного тяготения Ньютона, делает эти модели весьма похожими на астрономические системы. Положительный заряд ядра, равный сумме зарядов окружающих его электронов (если атом находится в нейтральном состоянии), возрастает на один элементарный заряд ($e = 4,774 \times 10^{-10}$ абс. эл. ст. ед.) при переходе от одного элемента периодической системы к следующему, начиная с водорода, имеющего один электрон и один элементарный положительный заряд в ядре. В природе осуществляются, очевидно, не все бесконечное множество мыслимых родов движения таких систем, а лишь конечное число некоторых стационарных динамических конфигураций, соответственно числу известных нам, и обладающих при доступных нам условиях вполне определенными свойствами элементов; в этом теория атома видит проявление квантовых закономерностей. В настоящее время эти закономерности для простых случаев могут быть сформулированы вполне определенно; необходимым условием для этого является возможность полного решения математической проблемы интегрирования уравнений движения в общем виде. Известно, что для атома водорода и для ионизованного атома гелия (заряд ядра $+ 2e$ и один электрон) применение теории квантов к вполне решенной астрономической задаче двух тел дало поразительно, даже в мельчайших деталях, совпадающие с опытом результаты. Для более сложных случаев—остальных атомов периодической системы элементов—точная теория нам пока недоступна; однако, закономерности, наблюдаемые в рентгеновых спектрах всех элементов, указывают на весьма важное обстоятельство, именно, что при последовательном усложнении систем большим числом электронов, расположение внутренних, ближайших к ядру электронов не подвергается существенному изменению. Принимая во внимание периодичность свойств элементов, Коссель [1] выска-

заялся следующим образом о характере структуры более сложных атомов.

Нейтральный атом гелия имеет два электрона; на основании его химической недеятельности можно заключить, что они образуют весьма устойчивую конфигурацию. Прибавление еще одного электрона и увеличение заряда ядра до $3e$ должно нас привести к модели атома лития; естественно допустить, что третий электрон не входит в конфигурацию первых двух, а остается снаружи. Довольно тесная группа из центрального заряда $+3e$ и двух электронов в первом приближении представляет собой как бы ядро с зарядом $+e$, около которого обращается внешний электрон, т.-е. систему, весьма похожую на водород. Идя дальше вдоль первой строки периодической системы, мы будем прибавлять к внешней группе по одному электрону, пока не дойдем до следующего благородного газа, неона, у которого в этой внешней группе окажется восемь электронов, образующих опять весьма устойчивую комбинацию. Следуя далее, мы будем наслаивать третью, еще более внешнюю группу электронов: у натрия—один, у магния два и т. д., а обе устойчивые внутренние комбинации из двух и восьми электронов оставлять без изменения. Рассмотрим также и предшествующий неону элемент—фтор, у которого по этой схеме должно быть семь внешних электронов. Химическая недеятельность благородных газов, приписываемая чрезвычайной устойчивости их наружных электронных конфигураций, дает нам ключ к пониманию простейших химических соединений и существования электролитических ионов. В самом деле напрашивается мысль, что если произойдет сближение нейтрального атома лития или натрия с одним внешним электроном и чрезвычайно устойчивой конфигурацией внутренних электронов—с атомом фтора, у которого для образования подобной конфигурации (неоновой) не хватает как раз одного электрона, то произойдет обмен, и наружный электрон одновалентного металла вступит в наружную группу фтора, завершив там образование неоновой конфигурации. При этом, конечно, останутся некомпенсированными центральные заряды одних элементов: одновалентный металл получит положительный, а фтор—отрицательный элементарный заряд, т.-е. образуются два иона, электростатическое притяжение которых будет способно, при известных условиях, связать их в одну химическую молекулу соли. Легко видеть, что при ослаблении этого притяжения окружающей средой с большой диэлектрической постоянной (водой) воздействие теплового движения может вызвать распад молекул именно на эти два иона, т.-е. так, как это требуют наши сведения об электролитической диссоциации водных растворов. Эти соображения применимы непосредственно ко всем галоидным соединениям щелочных металлов; один взгляд на таблицу Менделеева показывает, что рядом с любым из них находится с должной стороны благородный газ нулевой группы.

В первоначальном эскизе теории Бора — Косселя схема группировок электронов в последовательно облекающих ядро атома слоях была предположена простейшая, именно в виде концентрических колец, к которым можно было сравнительно просто применять положения теории квантов для определения их радиусов. В настоящее время уверенность в существовании таких колец сильно поколеблена (между прочим также и вследствие ниже изложенных результатов работ Борна), в то время как общий характер изложенных соображений настолько отчетливо передает наиболее существенные стороны наблюдаемых фактов, что вряд ли подлежит существенному изменению.

Итак, атомы, молекулы и ионы представляют собой системы как-то сгруппированных и движущихся электрических зарядов. Естественно предположить, что и во вне, на соседние частицы они действуют как таковые, т.-е. сделать предположение об электрической природе частичных сил. Однако, наши сведения о пространственном распределении зарядов в частицах, как было только что указано, недостаточно полны для того, чтобы приступить к решению задачи определения равновесной и устойчивой конфигурации совокупности таких частиц в общем виде. Но на первых порах было бы достаточно убедительным показать, что междучастичные силы, вычисленные на основании этого предположения из какой-нибудь модели типа Бора, имеют должный характер, указанный в самом начале настоящей статьи, и правильный порядок величины. А для этого необходимо иметь готовое представление о фактическом расположении частиц, образующих данное тело.

И здесь нужно отметить, что результаты экспериментальных исследований последних лет дали нам совершенно точные и детальные сведения об устойчивом расположении атомов в большом числе тел, именно в целом ряде кристаллов. К числу кристаллов, обладающих подробно исследованной и вместе с тем очень простой структурой, относятся как раз кристаллы щелочно-галогидных солей типа $NaCl$, KJ и т. п. Исследование интерференции рентгеновых лучей, рассеянных этими кристаллами, по методам Брэгга и Дебая, с несомненностью показало, что элементами их структуры являются не молекулы и не нейтральные атомы, а рассмотренные нами выше ионы, напр., Na^+ и Cl^- , расположенные в правильной пространственной кубической решетке, чередуясь друг с другом вдоль рядов, расположенных параллельно трем взаимно перпендикулярным четверным осям симметрии этой структуры. Если обратить внимание на ионы одного сорта (напр., обозначенные черными кружками на рис. 1), то окажется, что они расположены в решетке, элементом которой является куб с центрированными гранями; другой ион расположен в точно такой же решетке, но сдвинутой относительно первой вдоль по диагонали куба на половину ее длины, так что оба сорта ионов вместе занимают

все узлы простой кубической решетки с ребром куба, равным половине предыдущего. Отметим, что хотя на рисунке элементарного куба изображены 13 точек одного и 14 точек другого сорта, а всего 27 точек, все же, на объем нашего куба, содержащего 8 маленьких кубов, приходится 8 точек, так как очевидно, что в простой кубической решетке на каждый куб приходится по одной точке. Стало быть на объем элементарного куба δ^3 , где δ есть его ребро, приходится по 4 иона каждого сорта, за которые можно принять, например, все лежащие в вершинах нижнего левого переднего малого куба. Заметим, что раз тип структуры известен, ребро δ элементарного куба может быть вычислено следующим образом: если ρ есть плотность кристалла, μ_+ и μ_- молекулярные веса ионов, $N = 6,06 \times 10^{23}$ число молекул в граммолекуле, то объем куба, содержащего 4 пары ионов (4 молекулы), будет в 4 раза больше объема, приходящегося на одну молекулу, т.-е. объема граммолекулы, деленного на N . Отсюда для ребра этого куба получили:

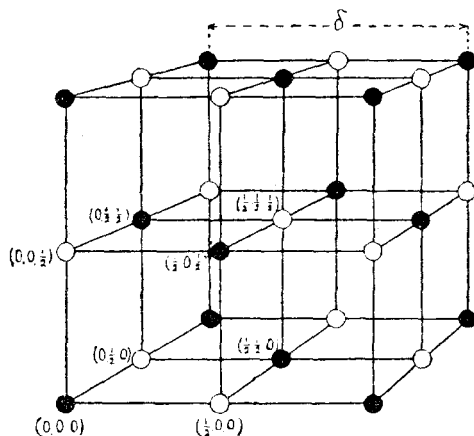


Рис. 1.

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{4(\mu_+ + \mu_-)}{N \cdot \rho}} = 1,87 \sqrt[3]{\frac{\mu_+ + \mu_-}{\rho} \cdot 10^{-8}} \dots (1).$$

С этими данными Борн и Ланде [2] приступают к решению задачи со следующими предположениями и ограничениями. Распределение электронов в ионах предполагается по первоначальной схеме Бора и Косселя по кольцам с определенными числами электронов, следующими из схемы Косселя, и радиусами, вычисленными из применения к этому случаю теории квантов с учетом взаимодействия колец между собою; именно предполагается, что первое кольцо имеет 2 электрона и каждый из них имеет момент количества движения, равный $\frac{h}{2\pi}$ (где h есть постоянная Планка), т.-е. один квант момента количества движения по Бору; второе кольцо—8 электронов и 2 кванта момента количества движения на каждый, третье кольцо—опять 8 электронов и 2 кванта, четвертое—10 электронов и 2 кванта, пятое—8 электронов и 2 кванта и т. д. попеременно. Предположение Зоммерфельда, что k -тое кольцо имеет k квантов момента количества движения, не приводит к результатам, согласным с опытом. Борн рассматривал также вопрос об ориентировке колец не в одной плоскости, а во взаимно перпендикулярных, на что имеются указания в теории Зом-

мерфельда. Принятое им компланарное расположение за единственным исключением пятого кольца C_5 , которое было им ориентировано перпендикулярно к плоскости остальных, дало наилучшие результаты. Далее будет видно, что результаты дальнейших работ заставили вообще отказаться от представления о кольцах, так что эти соображения не имеют особого интереса.

Чтобы сохранить кубическую симметрию решетки при размещении в ней подобных сатурновым кольцам систем, приходится придать всем осям особые направления, именно, по диагоналям малого куба, взаимно пересекающимся в его центре (рис. 2, где для большей ясности чертеж продолжен так, чтобы охватить по три малых куба в ряд).

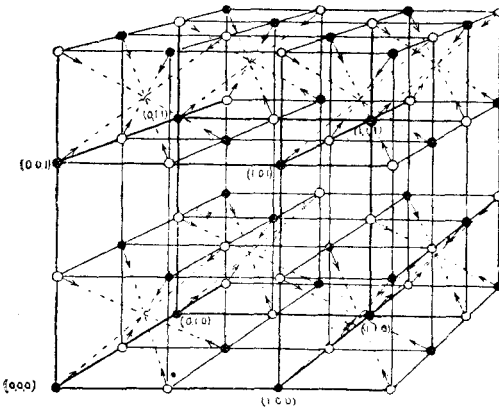


Рис. 2.

Цель кропотливой части вычислений, о которых будет сказано далее, заключается в получении выражения для электростатической взаимной потенциальной энергии, происходящей от взаимодействия ионов. В это выражение войдет вместе с параметрами, определяющим структуру ионов, еще только длина ребра элементарного куба. Конечно, суще-

ствует еще энергия самих ионов, зависящая от их внутренней конфигурации, которая при изменении δ , например, при сжатии, вследствие воздействия соседних ионов может измениться. Для упрощения делается предположение, что такого изменения внутренней конфигурации и ориентировки ионов в решетке не происходит. Тогда единственной переменной (при всестороннем сжатии) остается величина δ , и можно ограничиться исследованием взаимной потенциальной энергии. Равновесное состояние кристалла при отсутствии внешнего давления (атмосферное давление при малой сжимаемости твердых тел, конечно, можно считать ничтожно малым) определяется минимумом этой потенциальной энергии. Если мы обозначим ее через $\Phi(\delta)$, то нормальное значение постоянной решетки δ_0 определится из уравнения

$$\Phi'(\delta_0) = 0 \quad \dots \dots \dots (2).$$

Это δ_0 и следует сравнить с числами, полученными из опыта, т.-е. из уравнения (1).

Далее нетрудно видеть, что вторая производная Φ по δ при $\delta = \delta_0$ будет стоять в связи с сжимаемостью кристалла, что дает возможность еще раз проверить теорию. Вычисление сжимаемости на основании изложенных соображений следующее. С одной стороны, мы

можем для значений δ , мало отличающихся от δ_0 , написать разложение потенциальной энергии в ряд Тейлора

$$\Phi(\delta) = \Phi(\delta_0) + (\delta - \delta_0) \Phi'(\delta_0) + \frac{(\delta - \delta_0)^2}{2} \Phi''(\delta_0) + \dots (3).$$

Здесь в силу (2) линейный член равен нулю и изменение потенциальной энергии при изменении δ на величину $(\delta - \delta_0)$ приближенно равно

$$\Phi(\delta) - \Phi(\delta_0) = \frac{(\delta - \delta_0)^2}{2} \Phi''(\delta_0) \dots \dots \dots (4).$$

С другой стороны, работа R внешних сил при сжатии объема на ΔV вычисляется по формуле

$$R = \int_{V_0}^{V - \Delta V} p dV \dots \dots \dots (5),$$

где для малых изменений объема V можно положить давление p пропорциональным сжатию, т.е.

$$p = -\frac{1}{\kappa} \frac{V - V_0}{V_0} \dots \dots \dots (6)$$

где κ есть коэффициент сжимаемости. Подставляя (6) в (5) и интегрируя, получим:

$$R = \frac{1}{2\kappa V_0} (\Delta V)^2 \dots \dots \dots (7).$$

Если наш кристалл содержит N' элементарных кубов с ребром δ , то $V = N' \delta^3$, а для ΔV можно написать:

$$\Delta V = 3 N' \delta_0^2 (\delta - \delta_0) \dots \dots \dots (8).$$

Подставляя все это в (7) и сравнивая с (4), так как затраченная работа должна равняться приращению потенциальной энергии, получим

$$\frac{(\delta - \delta_0)^2}{2} \Phi''(\delta_0) = \frac{9 N' \delta_0}{\kappa} \cdot \frac{(\delta - \delta_0)^2}{2},$$

или окончательно

$$\kappa = \frac{9 N' \delta_0}{\Phi''(\delta_0)} \dots \dots \dots (9).$$

Если мы через $\varphi = \Phi/N'$ обозначим потенциальную энергию, приходящуюся на один элементарный куб, содержащий по 4 иона каждого сорта, то ближайшей задачей явится: вычисление $\varphi(\delta)$, решение уравнения

$$\varphi'(\delta_0) = 0 \dots \dots \dots (2')$$

и вычисление величины

$$\kappa = \frac{9 \delta_0}{\varphi''(\delta_0)} \dots \dots \dots (9').$$

Следует отметить, что все эти вычисления относятся к температуре абсолютного нуля, так как тепловое движение в расчет не принимается. Однако, слабая зависимость объема и сжимаемости от температуры делает экстраполяцию опытных данных на абсолютный нуль при сравнении их с результатами теории в ее теперешнем состоянии излишней.

При очень большом N' , как это имеет место в действительности, можно не обращать внимания на элементарные кубы, лежащие около поверхности кристалла, а вычислять так, как будто бы кристалл был бесконечно велик. В таком случае потенциальная энергия φ_1 иона одного сорта, происходящая от присутствия всех остальных ионов и соответственная величина для ионов другого сорта, φ_2 , будет всюду одинакова, и взаимная потенциальная энергия всех ионов, число которых по N'' каждого сорта, будет иметь величину:

$$\Phi = \frac{1}{2} N' \varphi_1 + \frac{1}{2} N' \varphi_2 \dots \dots \dots (10).$$

Так как у нас в элементарном кубе 4 иона каждого сорта, то число кубов N' есть $\frac{N''}{4}$, и введенная нами величина φ будет равна

$$\varphi = \frac{\Phi}{N'} = 2 (\varphi_1 + \varphi_2) \dots \dots \dots (11).$$

Задача таким образом сведена к вычислению потенциалов φ_1 и φ_2 одного иона каждого сорта в бесконечной решетке.

Так как электроны на кольцах обращаются с большой угловой скоростью, то, для вычисления средней статической силы, их можно заменить эквивалентным зарядом, распределенным с постоянной линейной плотностью по окружности кольца. Основой вычисления служит выражение для взаимного потенциала ϕ двух таких колец с зарядами E_1 и E_2 , радиусами a_1 и a_2 , с расстоянием между центрами равным r , оси которых составляют углы ϑ_1 и ϑ_2 с линией центров и ε_{12} между собой (рис. 3). Разложение по отрицательным степеням r дает ряд

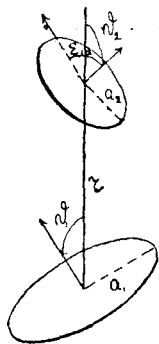


Рис. 3.

$$\phi = \frac{\phi_{-1}}{r} + \frac{\phi_{-3}}{r^3} + \frac{\phi_{-5}}{r^5} + \dots \dots \dots (12).$$

Коэффициенты ϕ_{-1} , ϕ_{-3} , ϕ_{-5} имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \phi_{-1} &= E_2 \\ \phi_{-3} &= - E_2 \frac{1}{2} \left\{ a_1^2 P_2 (\cos \vartheta_1) + a_2^2 P_2 (\cos \vartheta_2) \right\} \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

$$\phi_{-5} = E_1 E_2 \frac{1}{8} \left\{ a_1^4 P_4 (\cos \vartheta_1) + a_2^4 P_4 (\cos \vartheta_2) + 2 a_1^2 a_2^2 Q_4 (\vartheta_1 \vartheta_2 \varepsilon_{12}) \right\},$$

где P и Q обозначают следующие функции углов:

$$P_2(\cos \vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

$$P_4(\cos \vartheta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3) \dots \dots \dots (14)$$

$$Q_4(\vartheta_1 \vartheta_2 \varepsilon_{12}) = \frac{1}{4} \left[1 - 5 (\cos^2 \vartheta_1 + \cos^2 \vartheta_2) + 35 \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 + 2 \cos^2 \varepsilon_{12} - \right. \\ \left. - 20 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \cos \varepsilon_{12} \right].$$

Если на момент взять величину δ за единицу длины, то координаты ионов можно условно обозначить символом $\begin{pmatrix} ijk \\ lmn \end{pmatrix}$, где l, m, n целые числа, обозначающие координаты левой передней нижней вершины каждого куба (они проставлены на рис. 2), а ijk обозначают координаты точки по отношению к этой вершине и принимают значение в каждом кубе те же самые, какие указаны на рис. 1 для точек, причисленных к основному кубу 0, 0, 0. Направление оси колец каждого иона дается значениями косинусов их углов с осями координат:

$$\frac{(-1)^{2i}}{\sqrt{3}}, \frac{(-1)^{-2j}}{\sqrt{3}}, \frac{(-1)^{2k}}{\sqrt{3}} \dots \dots \dots (15).$$

расстояние между ионом $\begin{pmatrix} 000 \\ 000 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} ijk \\ lmn \end{pmatrix}$:

$$r_{\begin{smallmatrix} ijk \\ lmn \end{smallmatrix}} = \delta \sqrt{(l+i)^2 + (m+j)^2 + (n+k)^2} = \delta \cdot \rho \dots (16)$$

и косинусы углов этого направления с осями координат:

$$\frac{l+i}{\rho}, \frac{m+j}{\rho}, \frac{n+k}{\rho} \dots \dots \dots (17).$$

На основании этих формул вычисляются необходимые значения углов $\vartheta_1, \vartheta_2, \varepsilon_{12}$, которые, будучи подставлены в (14), дают значение для ψ , потенциала какого-нибудь кольца иона $\begin{pmatrix} 000 \\ 000 \end{pmatrix}$ с радиусом a , в поле кольца иона $\begin{pmatrix} ijk \\ lmn \end{pmatrix}$ с радиусом a_2 . Остается произвести суммирование, которое выполняется авторами в следующем порядке: сначала суммируется по всем ионам одного сорта, имеющим кольцо a_2 , и находящимся на одном и том же расстоянии; при этом оказывается, что член третьего порядка исчезает, так что остаются лишь члены первого и пятого порядка. То же производится и с ионами другого сорта (у одних, как нетрудно видеть, сумма $i+j+k$ целая, у других дробная); пусть в них имеется кольцо с радиусом a'_2 . Затем производится суммирование по различным значениям расстояния. Обозначая это суммирование

знаком Σ , мы получим для потенциалов, происходящих от колец a_2 и a'_2 на кольцо a_1 выражения вида:

$$\begin{aligned}\phi(a_1 a_2) &= \frac{E_1 E_2}{\delta} \sum \frac{C_{lmn}^{ijk}}{\rho} + \frac{E_1 E_2}{\delta^5} \sum \frac{f(a_1 a_2)}{\rho^5} \cdot C_{lmn}^{ijk} \\ \phi(a_1 a'_2) &= \frac{E_1 E'_2}{\delta} \sum \frac{C_{lmn}^{ijk}}{\rho} + \frac{E_1 E'_2}{\delta^5} \sum \frac{f'(a_1 a'_2)}{\rho^5} \cdot C_{lmn}^{ijk},\end{aligned}$$

где C_{lmn}^{ijk} обозначает число ионов, имеющих одно и то же расстояние от начального. Число это вообще равно 48, но при совпадении данной точки с одной или несколькими плоскостями симметрии, проведенных через $\begin{pmatrix} 000 \\ 000 \end{pmatrix}$, число это соответственно уменьшается. Функции f и f' имеют вид

$$-A(a_1^4 + a_2^4) + B a_1^2 a_2^2,$$

где A и B довольно сложные суммы. Затем остается еще просуммировать полученные выражения для всех возможных комбинаций a_1 (колец иона $\begin{pmatrix} 000 \\ 000 \end{pmatrix}$) и a_2 (колец ионов того же сорта) и соответственно a'_2 — колец ионов другого сорта, при чем для вычисления потенциала ядра в поле колец и ядер и колец в поле ядер других ионов, достаточно в формулах положить соответственные радиусы равными нулю. Суммирование членов пятого порядка вследствие быстрой сходимости $\frac{1}{\rho^5}$ производится непосредственным вычислением, член первого порядка вычисляется особыми приемами, указанными М а д е л у н г о м [3].

Если мы напомним $E_{1,\mu}$ для зарядов колец и ядра иона $\begin{pmatrix} 000 \\ 000 \end{pmatrix}$, $E_{2,\nu}$ и соответственно $E'_{2,\nu}$ для зарядов в других ионах, то, так как радиусы колец в первый член не входят, легко видеть, что, например, $\sum_{\mu, \nu} E_{1,\mu} E_{2,\nu}$ представится в виде произведения сум $\sum_{\mu} E_{1,\mu} \sum_{\nu} E_{2,\nu}$, а так как $\sum_{\mu} E_{1,\mu} = \sum_{\nu} E_{2,\nu} = \pm e$, а $\sum_{\nu} E'_{2,\nu} = \mp e$, то член первого порядка напишется

$$\frac{e^2}{\delta} \sum \left(\pm \frac{1}{\rho} \right) \dots \dots \dots (18)$$

где знак $+$ относится к одноименным, знак $-$ к разноименным ионам, а знак $\sum$ здесь обозначает простое суммирование по всем ионам решетки. Так как ближайшее расстояние между двумя ионами есть $\frac{\delta}{2}$, то, написав выражение для члена первого порядка в виде:

$$\frac{2e^2}{\delta} \sum \left(\pm \frac{1}{2\rho} \right) \dots \dots \dots (19),$$

найдем, что Σ обозначает потенциал бесконечной кубической решетки, в узлах которой находятся попеременно заряды $+1$ и -1 с ребром, равным единице. Маделунг суммирует это выражение в следующем порядке: сначала вычисляется потенциал бесконечного ряда альтернирующих зарядов на один из них; он, очевидно, равен

$$2 \left(-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right) = -2 \lg 2 = -1,386. (20).$$

Затем вычисляется потенциал параллельного ряда на тот же самый заряд и суммируется для всех параллельных рядов той же координатной плоскости. Для этой части потенциала Маделунг дает весьма быстро сходящийся двойной ряд:

$$-8 \left[\sum_n \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(i\pi n) - \sum_n \frac{i\pi}{2} H_0^{(1)}(2i\pi n) + \dots \right] = -0,4225 \dots (21),$$

где n принимает только нечетные положительные значения, а $H_0^{(1)}$ обозначает нулевую Ганкелеву функцию первого вида. Наконец, вычисляется потенциал, производимый параллельной плоскостью, и суммируется по всем плоскостям. Получается также быстро сходящийся тройной ряд:

$$-16 \left[\sum_m \sum_n e^{-\pi \sqrt{m^2+n^2}} \frac{1}{\sqrt{m^2+n^2}} - \sum_m \sum_n e^{-2\pi \sqrt{m^2+n^2}} \frac{1}{\sqrt{m^2+n^2}} + \dots \right] = -0,131 \dots (22),$$

где опять m и n принимают только нечетные положительные значения. Складывая (20), (21) и (22), умножая на $\frac{2e^2}{\delta}$ согласно (19) и еще на 4 согласно (11), так как потенциалы для обоих сортов равны, получаем для члена первого порядка в окончательном выражении для φ , которое мы напомним в виде

$$\varphi = \frac{a}{\delta} + \frac{\sigma}{\delta^5} \dots (23)$$

$$a = +13,94 e^2 \dots (24).$$

Коэффициент члена пятого порядка после выполнения всех вычислений представляет собой следующее выражение

$$v = 2e^2 \left\{ -28,7 \cdot 2 \left(\sum p_{1k} a_{1k}^4 - \sum p_{2k} a_{2k}^4 \right) + \right. \\ \left. + 293,2 \sum p_{1k} a_{1k}^2 \sum p_{2k} a_{2k}^2 + 37,4 \left[\left(\sum p_{1k} a_{1k}^2 \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\sum p_{2k} a_{2k}^2 \right)^2 \right] \right\} \dots (25),$$

где p — числа электронов, a — радиусы колец, значки k — нумерация колец, 1 и 2 — сорта ионов. В нижеследующей таблице указаны для различных ионов числа электронов и относительные радиусы a (за единицу взять радиус одноквантовой круговой орбиты водородного электрона $a_0 = 0,528 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$).

	Z	p_1	a_1	p_2	a_2	p_3	a_3	p_4	a_4	p_5	a_5	p_6	a_6	p_7	a_7
<i>Li</i>	3	2	0,3638	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Na</i>	11	2	0,0930	8	0,649	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>K</i>	19	2	0,0534	8	0,278	8	0,754	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Rb</i>	37	2	0,0272	8	0,124	8	0,176	10	0,312	8	0,846	—	—	—	—
<i>Cs</i>	55	2	0,0173	8	0,080	8	0,095	10	0,150	8	0,166	10	0,313	8	0,840
<i>F</i>	9	2	0,1141	8	0,959	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Cl</i>	17	2	0,0598	8	0,325	8	1,097	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Br</i>	35	2	0,0286	8	0,1325	8	0,200	10	0,363	8	1,168	—	—	—	—
<i>I</i>	53	2	0,0190	8	0,033	8	0,099	10	0,1456	8	0,2315	10	0,410	8	1,292

При помощи данных этой таблицы можно по (25) вычислить коэффициент b ; он получается положительным для всех рассмотренных случаев.

Написав полученное для φ выражение (23) в общем виде с неопределенным показателем n

$$\varphi = -\frac{a}{\delta} + \frac{b}{\delta^n} \dots \dots \dots (26),$$

мы можем убедиться, что оно удовлетворяет поставленным в начале общим требованиям: взяв производную и приравняв ее нулю согласно (2') получим для δ_0 уравнение:

$$\varphi'(\delta_0) = \frac{a}{\delta_0^2} - \frac{nb}{\delta_0^{n+1}} = 0 \dots \dots \dots (2''),$$

откуда получаем:

$$b = \frac{a\delta_0^{n-1}}{n}, \quad \delta_0 = \sqrt[n-1]{\frac{nb}{a}} \dots \dots \dots (27),$$

а для второй производной получим:

$$\varphi'' = -\frac{2a}{\delta_0^3} + \frac{n(n+1)b}{\delta_0^{n+2}} = \frac{a(n-1)}{\delta_0^3} \dots \dots \dots (28),$$

так что для сжимаемости по (9') получается

$$\chi = \frac{9 \delta_0^4}{a(n-1)} \quad (9'')$$

Так как n есть целый положительный показатель, больший единицы, то (28) показывает, что при δ_0 потенциальная энергия проходит через минимум; при $\delta > \delta_0$ преобладает притяжение, при $\delta < \delta_0$ — отталкивание. Можно было ожидать, что модель Бора, помещающая положительный заряд в центре и отрицательный на периферии атома, даст такой результат; в самом деле, в решетке ближайшими соседями являются разноименные ионы, которые должны поэтому взаимно притягиваться, что и выражается отрицательным значением первого члена; но при их сближении периферические части, заряженные одноименно, и находящиеся на меньшем расстоянии, чем центры тяжести общего заряда, должны вызвать быстро возрастающее отталкивание. Вычисление Борна, давшее $b > 0$ подтверждает это ожидание, по крайней мере для принятой им модели.

Подставляя в (27) $n=5$ и численные значения коэффициентов a и b , Борн и Ланде получили очень хорошее совпадение вычисленных и наблюдаемых значений δ (рис. 4).

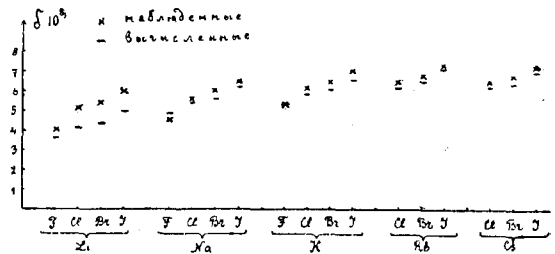


Рис. 4.

Проверка формулы (9'') для сжимаемости дала не вполне удовлетворительный результат: χ оказались хотя и правильного порядка величины, но для всех рассмотренных кристаллов примерно в два раза больше, чем на опыте, откуда следует, что столь близкому совпадению величин δ особого значения придавать не следует. Все же, конечно, полученному результату следует приписать капитальное значение: правильный порядок величины и довольно близкие численные значения, полученные при двукратной проверке теории по формулам (27) и (9'') на большом числе однотипных кристаллов показывают очень убедительно, что частичные силы, удерживающие ионы кристаллов, действительно могут быть целиком объяснены электростатическими силами между ионами, построенными по модели Бора.

Следующая работа Борна и Ланде [4] посвящена вопросу о получившейся в первой работе невязке между вычисленными и наблюдаемыми значениями сжимаемости, имеющей не случайный, а систематический характер. Формула (9''), содержит кроме числа a , не зависящего от структуры ионов, и постоянной решетки δ_0 , которая дается опытом, только показатель n отрицательной степени δ в члене выра-

жения потенциальной энергии, происходящем от отталкивающих сил. Модель ионов, построенная из плоских колец, неизбежно приводит, как показали предыдущие вычисления, к значению $n=5$, и к неточному результату для сжимаемости. Для того, чтобы, оставаясь при общем выражении для потенциальной энергии (26), получить требуемую опытом в два раза меньшую сжимаемость, нужно n увеличить тоже примерно в два раза, а это заставляет нас оставить модель плоских колец и предположить иную структуру. Нетрудно видеть, что показатель n зависит от степени симметрии модели иона. Если отрицательные заряды распределить равномерно по концентрическим сферам вокруг ядра, то, как известно из электростатики, такие модели будут действовать, как точечные заряды, на каком угодно расстоянии, большем, чем их радиус, т.-е. мы получим только первый член выражения φ , — показатель n окажется равным бесконечности. Чем меньше степень симметрии, тем меньшего значения можно ожидать для показателя первого не исчезающего члена для φ . Так как опыт требует большего показателя, чем его дает модель с плоскими кольцами, то приходится допустить, что расположение электронов не плоское, а более симметричное и пространственное. Вычисления Борна показывают, что различные ориентировки внутренних колец мало влияют на результат вычислений; существенное значение имеют размеры и конфигурация внешней оболочки. Таким образом желаемого результата нельзя добиться, если расположить кольца в разных плоскостях, а нужно придать внешнему слою пространственную конфигурацию. Но так как внешний слой фтора и натрия является внутренним для хлора и калия, а внешние слои этих последних — внутренними для брома и рубидия и т. д., то ясно, что изложенное толкование результатов сравнения опыта с первой попыткой теории заставляет нас вообще отказаться от схемы колец, а избрать пространственные схемы с более высокой симметрией. Построение таких схем, при нашем неумении применять теорию квантов к сложным механическим проблемам, представляется гадательным, и приходится становиться на более феноменологическую точку зрения, именно попытаться получить из опытных данных сведения о характере этих конфигураций. Так Борн и Ланде и поступили: они удержали общее выражение (26) для потенциальной энергии и константу a , не зависящую от специальных предположений о структуре ионов, величину же b и показатель n оставили неопределенными. Взяв опытные данные для δ_0 и χ , можно из (9'') определить показатель n , а затем из (27) вычислить величину b . Следующая таблица дает вычисленные значения для n ; они колеблются около 8,76. Авторы полагают $n=9$ и вычисляют теоретическое значение для χ , указанное в последнем столбце таблицы. Соли одновалентного таллия кристаллизуются в решетки такой же структуры, как и щелочно-галогидные соли.

	$\chi \cdot 10^{12}$ набл.	n	$\chi \cdot 10^{12}$ выч.
Na Cl	4,1	7,75	3,46
Na Br	5,1	8,41	4,73
Na J	6,9	8,33	6,30
K Cl	5,0	9,62	5,36
K Br	6,2	9,56	6,64
K J	8,6	9,10	8,68
Tl Cl	4,7	9,00	4,69
Tl Br	5,1	9,43	5,36
Tl J	6,7	9,63	6,76

Сравнение вычисленных и наблюдаемых значений χ представлено на рис. 5. Совпадение при $n=9$ получается вполне удовлетворительное.

Это большое значение показателя указывает на довольно высокую степень симметрии внешнего электронного слоя, и можно было попытаться подобрать такие пространственные конфигурации, которые давали бы этот показатель.

Число 8 электронов в этом слое подсказывает кубическое расположение, и в качестве первой ориентирующей попытки Борн попробовал провести вычисление взаимной энергии ионов, внешний слой которых состоит из электронов, расположенных в вершинах куба, с осями параллельными осям решетки. При этом,

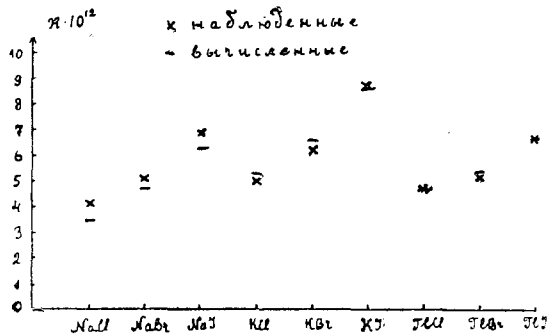


Рис. 5.

так как вычисление имеет характер предварительный, то можно все внутренние электроны вместе с ядром соединить в один центральный заряд $(8+1)e$ для щелочного металла и $(8-1)e$ для галоида. Обозначая через $\phi_{w_1 w_2}$ потенциал нейтрального куба (с зарядом $8e$ в центре и восемью электронами в вершинах) одного иона в поле такого же нейтрального куба другого иона, через $\phi_{k_1 w_1}$ и $\phi_{k_2 w_1}$ потенциал одного нейтрального куба в поле остающегося заряда $+e$ или $-e$ другого иона и через $\phi_{k_1 k_2}$ потенциал остающегося заряда $+e$ в поле остающегося

заряда $-e$ другого иона, Борн получает следующие разложения по отрицательным степеням расстояния центров (α, β, γ — косинусы углов линии центров с осями кубов, a_1 и a_2 — радиусы сфер, описанных вокруг кубов):

$$\begin{aligned}\psi_{k_1 k_2} &= -\frac{e^2}{R} \\ \psi_{k_1 w_1} + \varphi_{k_1 w_1} &= \frac{14e^2}{9R^5} (a_1^4 - a_2^4) \left\{ 5(\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4) - 3 \right\} + \\ &\quad + \frac{M(a_1^6 a_2^6)}{R^7} + \frac{N(a_1^8 - a_2^8)}{R^9} + \dots \\ \psi_{k_1 w_1} &= \frac{14e^2 a_1^4 a_2^4}{9R^9} f(\alpha\beta\gamma) + \dots \dots \dots (29),\end{aligned}$$

откуда следует, что при $a_1 = a_2$ или очень близких по величине, первый член разложения действительно будет иметь должный показатель 9.

Конечно, подобное статическое положение электронов наверное не возможно, но можно предположить, что пространственное движение группы 8 электронов таково, что в среднем их конфигурация сохраняет кубическую симметрию. Следуя идее, данной Борном, Ланде в ряде работ [5] занимался разысканием периодических орбит системы из нескольких электронов, при чем ставилось требование, чтобы их конфигурация в каждый момент удовлетворяла элементам симметрии тетраэдра или куба. Впоследствии Ланде нашел и более общие решения. Укажем на одно из последних, которое Ланде и Маделунг [6] считают наиболее вероятным. Четыре электрона обращаются по четырем кругам, перпендикулярным к четырем осям тройной симметрии куба (диагоналям), при чем так, чтобы координаты их удовлетворяли соотношению, налагаемому требованием тетраэдрической симметрии: если электрон I имеет координаты x, y, z , то координаты других должны быть II: $x, -y, -z$; III: $-x, y, -z$; IV: $-x, -y, z$. Оказывается возможным поместить еще четыре электрона, бегущих за первыми по тем же кругам на расстоянии 75° . Такая система четырех кругов (изображенная в стереографической проекции с одновременными положениями 8 электронов на рис. 6, при чем электроны, расположенные на передней части сферы, обозначены крестиками, а на задней — кружками) действительно обладает кубической симметрией, и Ланде показал, что для

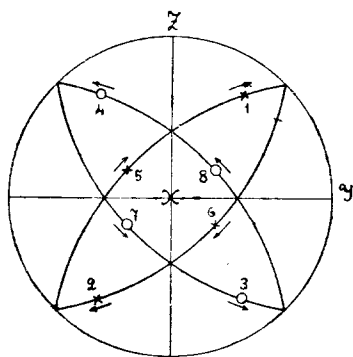


Рис. 6.

нее разложение $\psi_{w_1 w_1}$ также начинается с 9-ой степени расстояния центров. Энергия такой конфигурации, вычисляемая применением

теории квантов к этим круговым движениям, оказывается значительно меньше, чем энергия плоского кольца из восьми электронов, так что она должна обладать большей устойчивостью и более вероятна, чем кольцо Бора-Косселя. Замечательно также, что полный момент количества движения и результирующий магнитный момент равен нулю, что устраняет затруднения, возникавшие в модели Бора из-за очень больших магнитных моментов компланарных колец, не наблюдаемых в действительности.

Для подтверждения развиваемой теории и для получения указаний, в каком направлении она нуждается в дальнейшем усовершенствовании, Борн [7] вычислил некоторые другие величины, характерные для механического поведения кристаллов. Вычисления, весьма сложные, произведены на основании методов, изложенных в его книге «Dynamik der Krystallgitter», а также статьи [8], где метод специализуется для кубической системы. Основные допущения теории еще несколько упрощаются: предполагается, что закон взаимодействия между двумя ионами k и k' , расположенными как угодно относительно друг друга, приводит к потенциальной энергии

$$\phi_{kk'} = \pm \frac{e^2}{r} + \frac{b_{kk'}}{r^n} \dots \dots \dots (30),$$

где—относится к случаю $k \neq k'$, а $+$ к случаю $k = k'$, а значки k и k' могут принимать значения 1 или 2 соответственно двум сортам ионов. Упрощение заключается в том, что $b_{kk'}$ полагается постоянным, что сводит силу взаимодействия ионов к простой центральной силе

$$\phi_{kk'} = \pm \frac{e^2}{r^2} + \frac{nb_{kk'}}{r^{n+1}} \dots \dots \dots (31),$$

зависящей только от расстояния, в то время как она, конечно, зависит в известной мере от ориентации ионов (имеющих определенную конфигурацию не шаровой симметрии) по отношению к линии, соединяющей их центры, и кроме того даже при сделанной в самом начале гипотезе «твердых» ионов, кроме центральной силы должны появиться еще, вследствие пространственного распределения зарядов, моменты вращения. Тем более интересно проследить, насколько такое упрощение может правильно передать наблюдаемые явления. Суммирование выражения (30) по всем ионам решетки дает для потенциальной энергии элементарного куба выражение вида (26)

$$\varphi = -\frac{a}{\delta} + \frac{b}{\delta^n},$$

где изложенным выше методом можно определить n и b ; для вычисления же величин: длины волны остаточных лучей λ (соответствующей частоты колебаний решетки, когда соседние разноименные ионы коле-

блются в противоположных фазах) и модуля упругости c_{11} (в обозначении Фохта), необходимо знать кроме того еще отношение

$$\beta = \frac{b_{11} + b_{22}}{2b_{12}} \dots \dots \dots (32).$$

При показателе $n=9$ значение β не играет большой роли; Борн полагает его равным единице для кристаллов рассматриваемого типа, к которым можно отнести также галоидные соли одновалентного таллия. В следующей таблице указаны наблюдаемые и вычисленные: длина волны остаточных лучей, сжимаемость и модуль c_{11} , а также наблюдаемая величина произведения κc_{11} , которая по этой теории должна получаться для всех кристаллов рассматриваемого типа равной 2,28.

	λ выч.	λ набл.	$10^{12} \kappa$ выч.	$10^{12} \kappa$ набл.	$10^{-11} c_{11}$ выч.	$10^{-11} c_{11}$ набл.	κc_{11} набл.
<i>Na Cl</i>	60,9	52,0	3,54	4,1	6,44	4,68	1,92
<i>Na Br</i>	77,5	—	4,86	5,1	4,69	—	—
<i>Na J</i>	90,0	—	6,44	6,9	3,54	—	—
<i>K Cl</i>	83,0	63,4	5,53	5,0	4,12	3,68	1,84
<i>K Br</i>	107,0	82,6	6,82	6,2	3,35	—	—
<i>K J</i>	126,1	94,1	8,96	8,6	2,54	—	—
<i>Tl Cl</i>	101,0	91,6	4,85	4,7	4,71	—	—
<i>Tl Br</i>	146,0	117,0	5,53	5,1	4,12	—	—
<i>Tl J</i>	190,0	151,8	7,40	6,7	3,08	—	—

Согласие можно признать вполне удовлетворительным, а остающиеся расхождения приписать неточности основных положений теории.

Весьма характерные результаты в смысле допустимости сделанных упрощений получились при исследовании свойств более сложного кристалла цинковой обманки (ZnS), с двумя двухвалентными ионами, расположенными в двух кубических решетках с центрированными гранями, сдвинутых друг относительно друга на $\frac{1}{4}$ диагонали элементарного куба (рис. 7) [9]. Кристалл этот обладает полярными осями и пьезоэлектрическими свойствами. Расположение ионных плоскостей, перпендикулярных к диагонали куба, показано рядом на рис. 7; идя вверх, мы встречаем пары плоскостей, начинающихся всегда с S , а в обратном направлении встречаем всегда сначала Zn . Теория Борна позволяет вычислить при тех же предположениях, как и в предыдущей работе, пьезоэлектрическую константу e_{14} . Формула (9'') со значением a соответствующим этому типу решетки и зарядом ионов $\pm 2e$

$$a = 61,2e^2$$

дает η весьма близкое к 5, что и понятно вследствие меньшей симметрии этой решетки, обусловленной, очевидно, меньшей симметрией самих ионов. При таком значении показателя величина β (32) приобретает существенное значение, и ее приходится подбирать так, чтобы удовлетворить возможно лучше опытным данным. В следующей таблице выписаны значения для вычисленных величин при значениях β , наиболее подходящих:

β	$c_{11} \cdot 10^{-11}$	λ	$(c_{12}-c_{44}) \cdot 10^{-11}$	$-c_{14} \cdot 10^{-8}$	ηc_{44}
-1,65	9,53	27,5	0.319	6,59	1,345
-1,60	9,88	28,1	0.131	4,27	1,394
-1,55	10,20	28,8	0.028	2,03	1,440
наблюдаемые:	9,43	30,9	1,34	2,28	1,360

И здесь результаты можно считать удовлетворительными; наибольшее расхождение показывают те величины, которые, как видно из таблицы, наиболее чувствительны к малым изменениям механизма. Как раз для пьезоэлектричества можно ожидать наибольшей неточно-

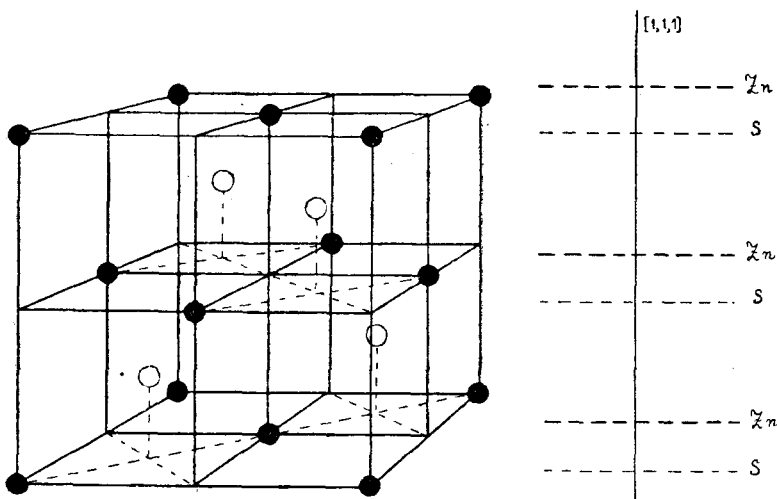


Рис. 7.

сти теории «центральных сил» и даже «твердых» ионов. Получающийся при деформации кристалла электрический момент объясняется неодинаковым сдвигом обеих решеток, т.-е. их относительным перемещением. При близости взаимных расстояний, вследствие взаимодействия ионов при этом должны происходить смещения зарядов в них самих, что должно вызвать дополнительный электрический момент, не учитываемый теорией. Замечательно также, что для β приходится

брать отрицательные значения, что указывает на то, что второй член в (31) для одноименных ионов дает притяжение, а для разноименных — отталкивание. Это можно объяснить только тем, что здесь сказывается зависимость силы от взаимной ориентировки ионов: в силу правильного их расположения может оказаться, что одноименные ионы (по крайней мере ближайшие) как раз расположены в тех направлениях, в которых второй член силы дает притяжение.

Изложенная теория дает выражение для потенциальной энергии решетки ионов, т.-е. для работы, необходимой для того, чтобы все ионы из решетки перевести на бесконечное расстояние друг от друга. Взятая с обратным знаком эта величина дает теплоту образования решетки из свободных ионов. В связи с другими термохимическими данными эта величина может в свою очередь послужить для проверки теории, а с другой стороны термохимические данные могут дать указания на недостатки теории и на путь к их исправлению. Термохимическим применениям теории Борна посвящен ряд работ [10], из которых приводим в заключение настоящего обзора некоторые наиболее непосредственно относящиеся к ней результаты.

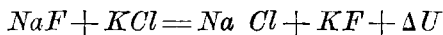
Подставив в выражение (26) коэффициент b из (27), получим для потенциальной энергии в расчете на 4 пары ионов

$$\phi = - \frac{a}{\epsilon_0} \cdot \frac{n-1}{n} \dots \dots \dots (33).$$

Изменив знак, отнеся эту величину к одной граммолекуле, подставив ϵ_0 из (1) и переведя умножением на $2,388 \cdot 10^{-11}$ в большие калории, получим теплоту образования граммолекулы твердой соли из свободных ионов:

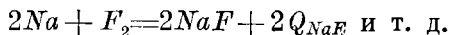
$$U = \frac{a(n-1)}{4 \sqrt[3]{4}} \cdot \frac{N^{\frac{4}{3}} \cdot 2,388 \cdot 10^{-11}}{\sqrt[3]{\frac{\rho}{\mu_+ + \mu_-}}},$$

где все величины для кристаллов рассматриваемого типа известны; показатель $n=9$ для всех солей, кроме солей лития, ион которого, имея лишь два электрона, не может иметь кубической симметрии, так что для него $n=5$, как и в первоначальной теории. Непосредственно проверить эти числа нельзя, но можно сделать это косвенными путями. Именно, можно вычислить из величин U теплоту ΔU воображаемой реакции, например,



где $\Delta U = U_{NaF} + U_{KCl} - U_{NaCl} - U_{KF}$.

С другой стороны, можно взять из термохимических данных теплоты образования этих солей из элементов, т.-е. из твердого металла и газообразного галоида по уравнению



Теплота той же реакции с этими данными получится, как

$$\Delta Q = Q_{NaF} + Q_{KCl} - Q_{NaCl} - Q_{KF}$$

Сравнение ΔQ и ΔU даст хорошие результаты, но, к сожалению, не очень убедительные, так как вследствие погрешностей в Q величина ΔQ известна с погрешностью, почти равной ее величине. Таблица теоретических значений U и опытных Q (которые, конечно, не должны равняться друг другу) приведена ниже:

	U	Q		U	Q		U	Q		U	Q
$Li F$	231	—	$Li Cl$	179	94	$Li Br$	167	76	$Li J$	153	54
$Na F$	220	106	$Na Cl$	182	98	$Na Br$	168	82	$Na J$	158	62
$K F$	210	118	$K Cl$	163	105	$K Br$	155	92	$K J$	144	73
$Rb F$	—		$Rb Cl$	144	106	$Rb Br$	140	—	$Rb J$	138	—
$Cs F$	—		$Cs Cl$	156	110	$Cs Br$	150	—	$Cs J$	141	—

Более убедительную проверку произвел Фаянс, заметивший, что теплоты растворения известны гораздо более точно, чем теплоты образования. Растворение по одной граммолекуле $Na F$ и $K Cl$ один раз, и $Na Cl$ и $K F$ другой раз в том же количестве воды приводит к тому же самому конечному состоянию—диссоциационному равновесию между четырьмя сортами молекул и их ионами; кроме того, при очень слабых растворах, теплота растворения двух солей одновременно равна сумме теплот растворения каждой в отдельности. Отсюда ясно, что вычисляемое Борном

$$\Delta U = U_{NaF} + U_{KCl} - U_{NaCl} - U_{KF}$$

должно равняться

$$\Delta L = L_{NaF} + L_{KCl} - L_{NaCl} - L_{KF},$$

где L теплоты растворения солей. Для примера приводим таблицу:

Р е а к ц и я	ΔU	ΔL
$KCl + Li Br = KBr + Li Cl$	+ 4	+ 3,6
$KCl + Li J = KJ + Li Cl$	+ 7	+ 7,2
$KCl + Na Br = KBr + Na Cl$	+ 3	+ 2,0
$KCl + Na J = KJ + Na Cl$	+ 5	+ 3,4

Более замечательно другое косвенное подтверждение, а также получающиеся из следующих соображений результаты. Обозначим скрытую теплоту испарения твердого металлического натрия (получается, как известно одноатомный газ) через D_{Na} ; выраженную в больших калориях на граммолекулу работу ионизации этого пара—через I_{Na} , и введем соответственные величины для калия. Сумму $D+I$ обозначим через Z . Далее обозначим работу диссоциации молекулы газообразного хлора через D_{Cl} , а работу, которую нужно совершить, чтобы удаленный от атома металла электрон придать нейтральному атому хлора, образовав отрицательный ион, через E_{Cl} ; сумма $D+E$ будет Z с соответствующим элементом значком. Тогда теплота образования $NaCl$ и KCl из элементов получится равной

$$\begin{aligned} Q_{NaCl} &= -Z_{Na} - Z_{Cl} + U_{NaCl} \\ Q_{KCl} &= -Z_K - Z_{Cl} + U_{KCl} \end{aligned} \quad (34).$$

Взяв разность, получим

$$\Delta Z_{Na,K} = Z_K - Z_{Na} = (Q_{NaCl} - Q_{KCl}) - (U_{NaCl} - U_{KCl}).$$

Справа стоят величины, явно зависящие от аниона Cl , величина же слева от аниона зависеть не должна; приводим табличку, показывающую, что комбинация опытных Q с теоретическим U на самом деле удовлетворяет этому требованию:

ΔZ	F	Cl	Br	J	Среднее
$Li\ K$	—	+ 28	+ 28	+ 28	+ 28
$Na\ K$	+ 22	+ 27	+ 23	+ 25	+ 24

Очевидно, ΔZ равно $\Delta D + \Delta I$. Оказывается, что D для щелочных металлов весьма близки друг другу, но известны не особенно точно, в то время как для работ ионизации мы имеем точные числа из оптических данных о сериях спектральных линий: число колебаний ν предела серии линий поглощения связано с работой ионизации атома в нормальном состоянии квантовым соотношением $I = h\nu$. Так как ΔD равно немногим калориям, то сопоставление данных:

	ΔI	ΔZ
$Li\ K$	+ 24	+ 28
$Na\ K$	+ 18	+ 24
$Rb\ K$	— 4	— 19
$Cs\ K$	— 10	— 11

показывает, что в общих чертах совпадение теории с опытом имеет место.

В применении к галоидам (34) дает возможность по величинам Q , U , $Z_{\text{металл}}$ определить $Z_{\text{галоид}}$, откуда по известной работе диссоциации молекулы галоида можно найти величину E . Следующая табличка, взятая из статьи Фаянса, иллюстрирует весь расчет: слева написаны уравнения реакций с галоидом X (Cl , Br , J) и металлом калием; прямые скобки, как обычно, в термохимии обозначают твердое, круглые—газообразное состояние, символ Θ —электрон, а числа, стоящие справа,—теплоты реакции (выделяющаяся теплота положительна), из которых первая строка следует из теории Борна, следующие—из опыта, а последняя—следствие всех предыдущих,—показывает, что присоединение электрона к нейтральному атому галоида происходит с отдачей тепла и что E отрицательно. Галоиды имеют «сродство» к электрону, как это было уже давно замечено и совершенно естественно следует из соображений, изложенных в начале настоящей статьи о стремлении к образованию устойчивых конфигураций внешних электронов.

	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>
$[KX] = (\overset{+}{K}) + (\overset{-}{X})$	— 163	— 155	— 144
$[K] + \frac{1}{2}(X) = [KX]$	+ 106	+ 99	+ 87
$(X) = \frac{1}{2}(X_2)$	+ 53	+ 23	+ 18
$(K) = [K]$	+ 21	+ 21	+ 21
$\overset{+}{(\overset{+}{K})} + \Theta = (\overset{+}{K})$	+ 99	+ 99	+ 99
$(X) + \Theta = (\overset{-}{X})$	+ 116	+ 87	+ 81

Вычисляя по этой же схеме с другими катионами, получаем удовлетворительно согласующиеся между собой числа. Из дальнейшей литературы по разработке следствий из положенной теории Борна, укажем на более детальное развитие теории в работе Фаянса и Герцфельда, в которой рассматривается вопрос об объемах ионов. Теория кубических ионов, как было показано выше, дает существенный для всех выкладок показатель 9 только при равенстве радиусов ионов, что наверно не имеет места; Фаянс и Герцфельд показали, что гораздо более детального совпадения с опытом можно достичь, принимая во

внимание все первые члены разложения для $\phi_{k_2 w_1} + \phi_{k_1 w_2}$ формул (29). Из сравнения опытных данных с результатами теории оказывается возможным получить радиусы ионов и значительно исправить согласие вычисленных и наблюдаемых упругих и термохимических величин.

Успех теории Борна несомненно показывает, что объяснение междучастичных сил электрическими взаимодействиями частиц вполне возможно и обещает хорошие результаты.

- [1] *W. Kossel*, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.
- [2] *M. Born* und *A. Landé*, Ber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. 1918, p. 1043; Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 202, 1918. *M. Born*, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 224, 1918.
- [3] *E. Madelung*, Phys. Zeitschr. **19**, 524, 1918.
- [4] *M. Born* und *A. Landé*, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918; *M. Born*, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 230, 1918.
- [5] *A. Landé*, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 2, 644, 653, 1919 Ztschr. f. Phys. **2**, 83, 380, 1920.
- [6] *E. Madelung* und *A. Landé*, Zeitschr. f. Phys. **2**, 230, 1920.
- [7] *M. Born*, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 533, 1919.
- [8] *M. Born*, Phys. ZS. **19**, 539, 1918.
- [9] *M. Born* und *E. Bormann*, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 733, 1919.
- [10] *M. Born*, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 13, 619.
K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 539, 549, 709, 714, 723. 1919.
F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 150, 1919.
M. Born und *E. Bormann*, Zeitschr. f. Phys. **1**, 250, 1920.
K. Fajans und *H. Grimm*, Zeitschr. f. Phys. **2**, 299, 1920.
K. Fajans und *K. F. Herzfeld*, Zeitschr. f. Phys. **2**, 309, 1920.