

## О строении атомов <sup>1)</sup>.

*Нильс Бор.*

### Общая картина атома.

Современное состояние атомной теории характеризуется тем, что мы не только можем считать несомненно доказанным существование атомов, но смеем даже претендовать на основательное знание составных частей отдельных атомов. В данном случае нет возможности дать обзор развития науки, которая привела к такому результату. Я просто напомню об открытии электронов в конце прошлого столетия; это открытие подтвердило и окончательно выяснило представления об атомистической природе электричества, медленно развивавшиеся со времени открытия Фарадеем основных законов электролиза и электрохимической теории Берцелиуса; блистательным триумфом этих представлений явилась теория электролитической диссоциации Аррениуса. Открытие электронов и выяснение их свойств было результатом работы большого числа исследователей, среди которых в особенности следует отметить Ленарда и Дж. Дж. Томсона. Остроумная попытка последнего исследователя развить представления о строении атомов на основании электронной теории явилась крайне важным шагом в разработке теории атомов. Завершением предварительной стадии развития наших сведений о составных частях атома послужило, однако, открытие атомных ядер, сделанное Резерфордом, работы которого над радиоактивными веществами, обнаруженными в начале нашего века, столь обогатили физику и химию в различных отношениях.

По современным нашим представлениям атом элемента состоит из ядра, имеющего положительный электрический заряд и являющегося местопребыванием почти всей атомной массы, и некоторого числа электронов с одинаковыми отрицательными зарядами и массами; электроны движутся на таких расстояниях от ядра, которые чрезвычайно

---

<sup>1)</sup> Перевод доклада, сделанного 11 декабря 1922 г. в Стокгольме при получении автором Нобелевской премии по отделу физики на 1922 г. Перевод сделан с немецкого перевода Паули (мл.), помещенного в юбилейном номере журнала «Die Naturwissenschaften» (11, 606, 1923), посвященном десятилетию теории Бора. (Прим. перев.)

велики в сравнении с размерами ядра и электронов. В такой картине с первого же взгляда бросается в глаза необычайное сходство с планетной системой, подобной нашей солнечной системе. Простота законов небесных систем тесно связана с тем обстоятельством, что размеры\* отдельных светил малы в сравнении с размерами их орбит. Такие же соотношения в строении атомов дают возможность непосредственно понять существенные черты явлений природы, поскольку они зависят от свойств элементов. Эти соотношения позволяют разделить свойства элементов на два резко различных класса. К первому классу относится большая часть обычных физических и химических свойств элементов, форма состояния, цветность, химическая способность к реакциям. Эти свойства зависят от движения электронной системы и типа изменений этого движения, которые вызываются различными внешними воздействиями. Благодаря значительности массы ядра в сравнении с массой электронов и малым размером ядра в сравнении с размерами электронных орбит, движение электронной системы зависит очень мало от массы ядра и определяется с большою точностью общим электрическим зарядом ядра. В частности внутреннее строение ядра и способ распределения электричества и масс по отдельным частицам ядра может оказывать только ничтожное влияние на особенности электронной системы, окружающей его. С другой стороны, строение ядра определяет второй класс свойств элементов, проявляющийся в радиоактивности. В радиоактивных процессах мы наблюдаем взрыв ядра, при чем из него выбрасываются с колоссальными скоростями положительные и отрицательные, так называемые  $\alpha$  и  $\beta$  частицы. Наши представления о строении атома дают таким образом непосредственное объяснение полного отсутствия связи между двумя классами свойств элементов. Это, как известно, особенно резко проявляется в наличии элементов, обладающих с громадным приближением одинаковыми обычными физическими и химическими свойствами, но имеющих разные атомные веса и совершенно различные радиоактивные свойства. Такие элементы, существование которых впервые было обнаружено Содди и другими исследователями при изучении химических свойств радиоактивных веществ, называют изотопами в соответствии с классификацией веществ по их обычным физическим и химическим свойствам. Мне нет надобности излагать здесь <sup>1)</sup>, каким образом позднее обнаружилось, что изотопия имеется не только у радиоактивных элементов, но и у обычных устойчивых веществ; большое число элементов, рассматривавшихся до сих пор как простые, оказались на основании хорошо известных исследований Астона смесью изотопов с различными атомными весами. Вопрос о внутреннем строении ядер, получивший новый интерес в связи

---

<sup>1)</sup> Одновременно с Боро и Нобелевскую премию по отделу химии за открытие и исследование изотопии получили Содди и Астон. (Прим. перев.)

с этими исследованиями, до сих пор выяснен очень мало, хотя путь изысканий в этом направлении указан исследованиями Резерфорда над расщеплением ядер под действием бомбардировки  $\alpha$ -лучами; по поводу этих исследований можно сказать, что они начали новую эпоху естествознания, так как в них впервые удалось искусственно превратить один элемент в другой. В последующем мы ограничимся, однако, рассмотрением обычных физических и химических

|      |       |       |       |       |       |       |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 H  | 3 Li  | 11 Na | 19 K  | 37 Rb | 55 Cs | 87 -  |
| 2 He | 4 Be  | 12 Mg | 20 Ca | 38 Sr | 56 Ba | 88 Ra |
| 5 B  | 7 N   | 13 Al | 21 Sc | 39 Y  | 57 La | 89 Ac |
| 6 C  | 8 O   | 14 Si | 22 Ti | 40 Zr | 58 Ce | 90 Th |
| 9 F  | 10 Ne | 15 P  | 23 V  | 41 Nb | 59 Pr | 91 Pa |
|      |       | 16 S  | 24 Cr | 42 Mo | 60 Nd | 92 U  |
|      |       | 17 Cl | 25 Mn | 43 -  | 61 -  |       |
|      |       | 18 Ar | 26 Fe | 44 Ru | 62 Sm |       |
|      |       |       | 27 Co | 45 Rh | 63 Eu |       |
|      |       |       | 28 Ni | 46 Pd | 64 Gd |       |
|      |       |       | 29 Cu | 47 Ag | 65 Tb |       |
|      |       |       | 30 Zn | 48 Cd | 66 Dy |       |
|      |       |       | 31 Ga | 49 In | 67 Ho |       |
|      |       |       | 32 Ge | 50 Sn | 68 Er |       |
|      |       |       | 33 As | 51 Sb | 69 Tm |       |
|      |       |       | 34 Se | 52 Te | 70 Yb |       |
|      |       |       | 35 Br | 53 I  | 71 Lu |       |
|      |       |       | 36 Kr | 54 X  | 72 -  |       |
|      |       |       |       |       | 73 Ta |       |
|      |       |       |       |       | 74 W  |       |
|      |       |       |       |       | 75 -  |       |
|      |       |       |       |       | 76 Os |       |
|      |       |       |       |       | 77 Ir |       |
|      |       |       |       |       | 78 Pt |       |
|      |       |       |       |       | 79 Au |       |
|      |       |       |       |       | 80 Hg |       |
|      |       |       |       |       | 81 Tl |       |
|      |       |       |       |       | 82 Pb |       |
|      |       |       |       |       | 83 Bi |       |
|      |       |       |       |       | 84 Po |       |
|      |       |       |       |       | 85 -  |       |
|      |       |       |       |       | 86 At | 118 - |

Рис. 1. Естественная система элементов.

свойств элементов и изложением попыток объяснения их на основании указанного представления о строении атомов.

Хорошо известно, что элементы по их физическим и химическим свойствам можно расположить в так называемую естественную систему, выявляющую своеобразное родство различных химических элементов. Менделеев и Лотар Мейер впервые показали, что химические и физические свойства элементов обнаруживают отчетливую периодичность, если их расположить в ряд, совпадающий в основных чертах с рядом последовательно возрастающих атомных весов. На рис. 1 дана таблица естественной, или периодической системы элементов

при чем элементы расположены не так, как это делается обычно, но с некоторым видоизменением, впервые указанным датским химиком Юлиусом Томсеном, много сделавшим в данной области. На рисунке элементы обозначены их обычными химическими символами и различные вертикальные колонны соответствуют так называемым периодам. Элементы в расположенных рядом колоннах, обладающие гомологичными химическими и физическими свойствами, соединены прямыми линиями. Четырехугольные рамки в высших периодах вокруг некоторых элементов, свойства которых обладают типическими отклонениями от указанной простой периодичности элементов первых периодов, имеют значение, к которому мы вернемся в дальнейшем.

В ходе развития наших представлений о строении атомов, характерные черты естественной системы получили поразительно простое освещение. Мы пришли таким образом к выводу, что число, стоящее на рисунке рядом с символом каждого элемента и указывающее место соответствующего элемента в системе, так называемый атомный номер, точно равен числу электронов, движущихся в нейтральном атоме вокруг ядра.

Этот простой закон, хотя и в несовершенной форме, был указан впервые фан ден Брэком (van den Broek), после того как определения числа электронов в атоме по методу Дж. Дж. Томсона и исследования Резерфорда, позволявшие производить прямое измерение заряда атомного ядра, сделали этот закон весьма правдоподобным.

Как мы увидим, названный закон получил убедительные подтверждения с различных сторон, в особенности на основании знаменитых исследований Мозеля (Moseley) над рентгеновскими спектрами элементов. Я могу, пожалуй, напомнить еще, что простая связь атомного номера с зарядом ядра приводит к непосредственному пониманию закона, проявляющегося при изменениях химических свойств радиоактивных веществ, изменениях, сопровождающих излучение  $\alpha$  и  $\beta$  частиц и выражающихся столь просто в так называемом радиоактивном законе смещения.

### Устойчивость атома и электродинамическая теория.

Пытаясь установить тесную связь свойств элементов и строения атомов, мы наталкиваемся, однако, на глубокие затруднения; несмотря на указанную ранее аналогию, имеется существенное различие между атомом и планетной системой. Движения тел в планетной системе, подчиняющиеся общему закону тяготения, не вполне определяются этим законом, но существенно зависят от предыдущей истории системы. Так, например, продолжительность года определяется не только массами солнца и земли, но одновременно и соотношениями, существовавшими при образовании солнечной системы и нам в деталях неизвестными.

Если бы в один прекрасный день через солнечную систему около земли прошло постороннее небесное тело, то мы бы должны были приготовиться к тому, что, начиная с того дня, продолжительность года начала существенно отличаться от прежней.

Совершенно иначе обстоит дело в атомах. Определенные, неизменные свойства элементов требуют, чтобы состояние атома не испытывало сильных изменений под влиянием внешних воздействий. Как только атом снова предоставляется себе самому, его частицы должны расположиться и двигаться таким способом, который вполне определяется электрическими зарядами и массами частиц. Наиболее веским свидетельством этого служат спектры, т.-е. то особое излучение, которое при некоторых условиях посылается веществом и столь поразительно точно может быть исследовано соответствующими приборами. Хорошо известно, что длины волн спектральных линий элементов, которые во многих случаях могут быть измерены с точностью большей

$\frac{1}{1.000.000}$ , при одинаковых внешних условиях остаются в пределах точности наблюдений теми же самыми, совершенно независимо от предшествующих манипуляций, произведенных над веществом.

На этом как раз и основан спектральный анализ, являющийся для химиков столь неоценимым помощником при обнаруживании элементов и позволивший заключить, что даже на самых отдаленных светилах находятся элементы с совершенно теми же свойствами, как и на земле.

Таким образом на основании нашей картины строения атомов невозможно учесть характерной устойчивости атомов, требуемой для объяснения свойств элементов, до тех пор, пока мы опираемся только на обычные законы механики. Положение отнюдь не становится благоприятнее, если прибегнуть к помощи хорошо известных электродинамических законов, установленных Максвеллом на основании великих открытий Эрстеда (Ørsted) и Фарадея, сделанных в первой половине прошлого века.

Теория Максвелла могла не только объяснить уже известные электрические и магнитные явления,—ее великим триумфом, как известно, было открытие Герцем электромагнитных волн, предсказанных теорией и применяемых теперь в столь широком масштабе в беспроводной телеграфии. Одно время казалось также, что эта теория, особенно в форме, разработанной Лорентцом и Ларморов в связи с атомистической интерпретацией электричества, призвана служить основой детального объяснения свойств элементов. Мне достаточно напомнить только то общее внимание, которое обратило на себя непринужденное и простое объяснение, данное Лорентцом основным чертам явления, открытого Зееманом и заключающегося в особом изменении спектральных линий в том случае, когда светящееся тело вносится в магнитное поле. Лорентц предположил,

что свет спектральной линии излучается электроном, совершающим гармоническое колебание около некоторого положения равновесия, так же, как электромагнитные волны беспроводной телеграфии излучаются вследствие электрических колебаний в антенне; он показал, что изменение спектральных линий, наблюдавшееся Зееманом, точно соответствует изменениям движения колеблющегося электрона, вызываемым магнитным полем. Оказалось, однако, невозможным дать на этом основании детальное объяснение спектров элементов или хотя бы объяснение общего типа законов, выполняющихся с большой точностью для длин волн линий спектров; эти законы обнаружены известными работами Бальмера, Ридберга и Ритца. В принятой нами картине строения атома эти затруднения выступают еще яснее, ибо, оставаясь на почве классической электродинамической теории, мы вообще не можем понять, как может возникнуть спектр, состоящий из резких линий. Эта теория вообще не совместна с наличием атомов описанного строения, так как движения электронов должны сопровождаться непрерывным излучением энергии атома до тех пор, пока электроны не упадут на ядро.

### Возникновение теории квантов.

Выход из указанных затруднений был между тем найден в соображениях, заимствованных из так называемой теории квантов. Эта теория равносильна полному разрыву с теми представлениями, которыми пользовались до сих пор при попытках объяснения явлений природы. Начало ее, как известно, положено в 1900 г. Планком в его исследованиях о законе теплового излучения; этот закон вследствие его независимости от специальных свойств вещества, является пробным камнем для испытания применимости законов классической физики к атомным процессам. Планк рассматривал равновесие излучения между рядом систем с теми же свойствами, как и система, примененная Лорентцом в его теории эффекта Зеемана; при этом он не только показал, что классическая электродинамика не может объяснить явления теплового излучения, но нашел, что полное согласие с законом теплового излучения вполне достижимо, если, в разрез с классической теорией, предположить, что энергия колеблющегося электрона изменяется не непрерывно, но таким образом, что энергия системы всегда равна целому числу так называемых «квантов» энергии. Величина такого кванта должна быть пропорциональной частоте колебаний частицы; в отношении этой частоты предполагается так же, как и в классической теории, что она равна частоте колебаний излучения света. Фактор пропорциональности, так называемая постоянная Планка, соответственно самому характеру рассуждений, должен рассматриваться как новая универсальная постоянная природы, подобно скорости света и заряду и массе электрона.

Неожиданный результат Планка стоял вначале совершенно особняком в естествознании; однако, благодаря важным работам Эйнштейна в этой области, через несколько лет указанный вывод получил многостороннее применение. Прежде всего Эйнштейн обратил внимание на то, что требование ограниченности значений энергии колебаний частиц может быть проверено исследованием теплосмкости кристаллических тел, так как в этих телах приходится иметь дело с подобными же колебаниями, хотя и не одного только электрона, а целого атома около положения равновесия в кристаллической решетке. Согласно с теорией Планка, обнаруженное в этом случае Эйнштейном было подтверждено, как известно, весьма важными работами других авторов.

Далее Эйнштейн подчеркнул и другое следствие результата Планка: лучистая энергия колеблющейся частицы может излучаться и поглощаться только так называемыми «квантами излучения», величина которых равна произведению постоянной Планка и частоты колебаний. Стремясь дать наглядное истолкование этому результату, Эйнштейн предложил так называемую «гипотезу световых квантов», согласно которой лучистая энергия вопреки электромагнитной теории света Максвелла должна распространяться не волнами, но атомами света незначительной величины; каждый такой атом должен содержать энергию, соответствующую кванту излучения. Это представление привело Эйнштейна к известной теории фотоэлектрического эффекта, совершенно по-новому осветившей названное явление, непонятное в классической теории; предсказания теории Эйнштейна получили за последние годы столь точное экспериментальное подтверждение, что измерения фотоэлектрического эффекта дают, повидимому, самый точный способ определения постоянной Планка. Несмотря на эвристическую ценность гипотезы световых квантов, она стоит в полном противоречии с явлениями интерференции и непригодна для выяснения вопроса о природе излучения. Достаточно напомнить только, что явления интерференции дают нам единственный способ исследования свойств излучения и позволяют придать определенный смысл частоте колебаний, определяющий величину светового кванта.

В последующие годы с различных сторон делались попытки применить квантовую точку зрения к вопросам о строении атома, при чем центр тяжести переносили то на одно то на другое следствие, полученное Эйнштейном из результата Планка. Из наиболее известных попыток в этом направлении, не давших, однако, никаких ясных результатов, я могу назвать работы Штарка, Зоммерфельда, Хазенэрля (Hasenöhr), Гааза (Haas) и Никольсона. К этому же времени относится работа датского химика Бьеррума (Bjerrum), хотя и не связанная прямо с вопросом строения атомов, однако имевшая значение для развития теории квантов. Бьеррум в 1912 г. обратил

внимание на то, что вращение газовых молекул можно изучать по изменениям определенных абсорбционных линий при изменении температуры. Одновременно он указал, что действие не должно состоять в непрерывном уширении линий, как следовало бы ожидать на основании классической теории, ничем не ограничивающей вращательное движение молекул; в связи с теорией квантов Бьеррум предполагал, что линии должны распадаться на ряд компонент, соответственно ряду дискретных вращательных движений, возможных для молекул. Это предсказание несколько лет позднее было прекраснейшим образом подтверждено опытами шведской исследовательницы Эвы фон Бар (Eva von Bahr); данное явление и до сих пор должно рассматриваться как одно из наиболее ясных свидетельств реальности теории квантов, хотя с современной точки зрения первоначальное толкование должно быть изменено в отношении существенных деталей.

### Квантовая теория строения атомов.

Вопрос о детальной разработке теории квантов получил новое освещение в результате открытия атомных ядер Резерфордом (1911). Мы уже видели, как после этого открытия стало ясным, что классические представления не дают возможности понять наиболее существенные свойства атомов. Отсюда возникли поиски такой формулировки принципов теории квантов, которая была бы приспособлена к требованиям устойчивости строения атомов и свойствам наблюдаемого излучения. Подобная формулировка была предложена в 1913 г. докладчиком в виде двух постулатов, содержание которых можно выразить так:

I. Среди мыслимых состояний движения атомной системы имеется ряд так называемых стационарных состояний, относительно которых предполагается, что движение частиц в этих состояниях, подчиняясь в значительном объеме классическим механическим законам, отличается, однако, своеобразной механически необъяснимой устойчивостью, в результате которой следует, что всякое остаточное изменение движения системы должно состоять в полном переходе из одного стационарного состояния в другое.

II. В самих стационарных состояниях, в противоречие с классической электромагнитной теорией, излучения не происходит, однако процесс перехода между двумя стационарными состояниями может сопровождаться электромагнитным излучением, обладающим теми же свойствами, как излучение, посылаемое на основании классической теории электрической частицей, совершающей гармонические колебания с постоянной частотой. Эта частота  $\nu$  не находится,



однако, в простом отношении к движению частиц атома и определяется условием:

$$h\nu = E' - E''$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $E'$  и  $E''$  — значения атомной энергии в двух стационарных состояниях, образующих начальное и конечное состояние процесса излучения. Обратно, освещение атома электромагнитными волнами этой частоты может привести к процессу поглощения, переводящему атом из конечного состояния к начальному.

Первый постулат относится к общей устойчивости атома, выражающейся в химических и физических свойствах элемента, второй же прежде всего соответствует существованию спектров, состоящих из резких линий. Квантовое описание, входящее в последний постулат, является исходным пунктом для истолкования указанных выше эмпирических законов спектров. Самый общий из этих законов, комбинационный принцип, установленный Ритцем, гласит, что частота колебаний  $\nu$  для каждой линии спектра некоторого элемента может быть представлена формулой:

$$\nu = T'' - T'$$

где  $T''$  и  $T'$  — два так называемые «спектральные терма», принадлежащие к совокупности термов, характерных для данного элемента.

При помощи наших постулатов этот закон непосредственно интерпретируется на основании предположения, что спектр излучается при переходе между рядом стационарных состояний, в которых численные значения энергии атома равняются значениям спектральных термов, умноженных на постоянную Планка. Такое толкование комбинационного принципа отличается от обычных электродинамических представлений не только предположением отсутствия простой связи между движением атома и излучаемым светом; отличие наших соображений от оснований, на котором покоится обычное описание природы, станет, может быть, особенно ясным, если обратить внимание на то, что появление спектральных линий, соответствующих комбинациям некоторого определенного терма с различными другими, истолковывается тем, что свойства излучения атома зависят не только от состояния атома в начале процесса излучения, но также и от того состояния, в которое атом перейдет при этом процессе. На первый взгляд можно, пожалуй, думать, что изложенное формальное толкование комбинационного принципа едва ли может быть поэтому связано с нашими данными о составных частях атома, основанными на опытах, истолкованных с помощью классических механических и электродинамических законов. Ближайшее исследование показало, однако, что можно установить тесную связь между различными спектрами элементов и строением атомов на основании приведенных постулатов.

## Спектр водорода.

Спектр водорода является простейшим из всех известных нам спектров; частоты колебаний линий этого спектра можно, как известно, с большою точностью представить формулой Бальмера:

$$\nu = K \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right)$$

где  $K$ —постоянная,  $n'$  и  $n''$ —два целых числа. В этом спектре мы встречаемся, следовательно, с простым рядом спектральных термов формы

$\frac{K}{n^2}$ , которые правильно убывают по

мере возрастания номера  $n$ . В согласии с постулатами, мы должны поэтому думать, что всякая линия водородного спектра излучается при процессе перехода между двумя стационарными состояниями водородного атома, являющимися членами ряда таких состояний, при чем численное значение энергии в стационарных состояниях водорода равно  $\frac{hK}{n^2}$ . Со-

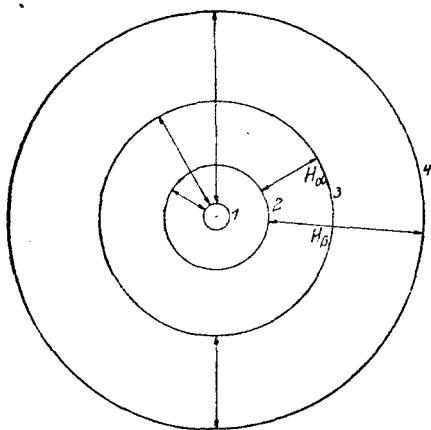


Рис. 2. Схематическое изображение стационарных состояний атома водорода.

гласно нашей картине строения атома, водородный атом состоит из положительного ядра и одного электрона, который описывает с большим при-

ближением периодическую эллиптическую орбиту с ядром в одном из фокусов (поскольку в данном случае можно применить обычные механические представления). Простое вычисление показывает, что большая ось орбиты обратно пропорциональна работе, которую нужно совершить для полного удаления электрона от ядра; в связи с вышесказанным мы должны предположить, что эта работа в стационарных состояниях как раз равна  $\frac{hK}{n^2}$ . Мы приходим, следовательно, к совокупности стационар-

ных состояний, для которых ось электронных орбит принимает ряд дискретных значений, пропорциональных квадрату целого числа. Это представлено схематически на рис. 2. Для простоты электронные орбиты в стационарных состояниях изображены кругами, хотя в действительности теория не накладывает никаких ограничений на эксцентриситет орбит и определяет только длину большой оси. Стрелки символизируют процессы перехода, соответствующие красной и зеленой водородной линии,  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ , частоты колебаний которых определяются формулой Бальмера при  $n''=2$ ,  $n'=3$  и 4. Далее изобра-

жены процессы переходов, соответствующие трем первым линиям серии ультрафиолетовых линий, открытой в 1914 г. Лиманом (Lyman); их частоты даются формулой Бальмера при  $n''=1$ . Кроме того изображен процесс перехода для первой линии инфра-красной серии, открытой Пашеном несколькими годами раньше; эта серия определяется формулой Бальмера при  $n''=3$ .

Изложенное толкование водородного спектра приводит естественно к интерпретации этого спектра как свидетеля процесса, посредством которого электрон «связывается» ядром.

Наибольший спектральный терм с номером 1 соответствует конечной стадии процесса связывания, меньшие же термы, определяемые большими номерами, соответствуют стационарным состояниям, определяющим начальные стадии процесса связывания, где орбиты электрона обладают еще значительными размерами и где работа, требуемая для удаления электрона от ядра, еще мала. Конечную стадию процесса связывания мы можем назвать «нормальным состоянием» атома; оно отличается от других стационарных состояний тем свойством, что может быть изменено только при затрате энергии, которая может перевести электрон в одну из орбит с большими размерами, соответствующую ранней стадии процесса связывания.

Величина электронной орбиты в нормальном состоянии, вычисленная на основании изложенного толкования, почти совпадает с значениями для величины атомов элементов, вычисляемой с помощью кинетической теории газов из свойств газов. Мы должны, однако, предполагать как непосредственное следствие устойчивости стационарных состояний, требуемой постулатами, что взаимодействие между двумя атомами при столкновении не может быть вполне описано с помощью классических механических законов; поэтому сравнение величин атома и размеров орбиты нормального состояния не может быть проведено точно до конца.

Более тесную связь между спектром и атомной моделью можно, однако, получить, исследуя движения в стационарных состояниях с большим номером, где величина электронной орбиты и время обращения меняется сравнительно мало при переходе от одного стационарного состояния к следующему. Именно можно было показать, что при переходах между двумя стационарными состояниями, у которых разность номеров мала в сравнении с величиною самих номеров, частота излучаемого света очень близко совпадает с частотой одного из гармонических компонент колебания, на которые может быть разложено движение электрона, а также с частотой одной из волновых систем света излучаемых согласно классическим электродинамическим законам вследствие движения электрона. Требование такого совпадения в указанных пределах, где стационарные состояния относительно

мало отличаются друг от друга, равносильно тому, что постоянные формулы Бальмера выражаются соотношением:

$$K = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $h$  — постоянная Планка. Приведенное соотношение действительно оправдалось с той значительной точностью, с которой допускают это (в особенности на основании прекрасных исследований Милликена) опытные значения величин  $e$ ,  $m$  и  $h$ .

Этот результат имеет не только значение доказательства связи между водородным спектром и моделью атома водорода, — связи, которая станет тем поразительнее, если учесть отличие постулатов от классических механических и электродинамических законов. Этот результат служит одновременно указанием на то, каким образом теорию квантов можно интерпретировать как естественное видоизменение основных понятий классической электродинамики, несмотря на указанное резкое отличие. К этому важному вопросу мы вернемся ниже. Сначала же изложим, каким образом объяснение водородного спектра на основании постулатов оказалось пригодным для выяснения различными способами сходства в свойствах различных элементов.

### Сходство между элементами.

Вышеизложенные соображения можно непосредственно применить к процессу связывания электрона ядром с произвольным заданным зарядом. Вычисление показывает, что в стационарном состоянии, соответствующем заданному значению  $n$ , большая ось орбиты обратно пропорциональна заряду ядра, работа же, требуемая для удаления электрона от ядра, прямо пропорциональна квадрату заряда ядра. Спектр, излучаемый во время связывания одного электрона ядра с зарядом в  $N$  раз большим, чем заряд водородного ядра, может быть представлен формулой:

$$\nu = N^2 K \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right)$$

Если  $N$  в этой формуле приравнять 2, то мы получим спектр, содержащий ряд линий в видимой области спектра; такой спектр наблюдался на некоторых звездах и был приписан Ридбергом водороду на основании тесной аналогии с рядом линий, представляемых формулой Бальмера. Получить эти линии в чистом водороде никогда не удавалось, однако как раз перед появлением теории водородного спектра Фоулер (Fowler) наблюдал эти линии, пропуская сильный разряд через смесь водорода с гелием. Этот исследователь счел, вполне, эти линии за водородные, так как в то время еще не знали о возможности существования различных веществ с весьма сложными

свойствами. На основании теории стало, однако, ясно, что указанные линии принадлежат спектру гелия, излучаемому, однако, не простым нейтральным атомом гелия, а ионизированным гелием, имеющим только один электрон, вращающийся вокруг ядра с двойным зарядом. Отсюда выяснилась новая черта сходства между свойствами элементов — сходства такого типа, который вполне соответствует нашим современным представлениям о строении атомов; согласно этим представлениям, физические и химические свойства элемента определяются прежде всего электрическим зарядом атомного ядра.

Вскоре после выяснения этого вопроса было обнаружено наличие общего сходства подобного типа в свойствах элементов; это удалось Мозелею в его известных исследованиях о характеристических рентгеновских спектрах элементов; возможность такого исследования была дана открытием Лауэ (Laue) интерференции рентгеновских лучей в кристаллах и последовавшими за этим исследованиями Браггов (W. H. и W. L. Bragg).

Оказалось, что рентгеновские спектры различных элементов обладают более простым строением и большим сходством, чем оптические спектры элементов: они меняются от элемента к элементу таким способом, который вполне соответствует написанной выше формуле для связывания электрона ядром, если в этой формуле  $N$  приравнять атомному номеру соответствующего элемента. Эта формула выражает с большим приближением частоты колебаний самых сильных рентгеновских линий, если для  $n'$  и  $n''$  подставлять малые целые числа.

Открытие это было очень важно во многих отношениях. Прежде всего сходство рентгеновских спектров различных элементов оказалось столь простым, что стало возможным однозначно определить атомные номера для всех известных элементов и тем самым предсказать значения атомных номеров для всех тех еще неизвестных элементов, для которых имеется место в естественной системе. На рис. 3 представлены для двух характеристических рентгеновских линий так называемой  $K$ -группы, обладающей наибольшей способностью проникания, квадратные корни частот колебаний в их зависимости от атомного номера.

С очень большою правильностью точки ложатся на прямые линии; равномерный ход этих прямых обусловлен тем, что кроме атомных номеров, соответствующих уже известным элементам, оставлены свободные места для неизвестных еще элементов, как, например, между молибденом (42) и рутением (44), так же, как и в первоначальном изображении естественной системы элементов Менделеева. Далее простые законы рентгеновских спектров послужили подтверждением общих теоретических представлений, как в отношении основного характера строения атомов, так и в связи с объяснением спектров. Подобие рентгеновских спектров спектру, излучаемому при

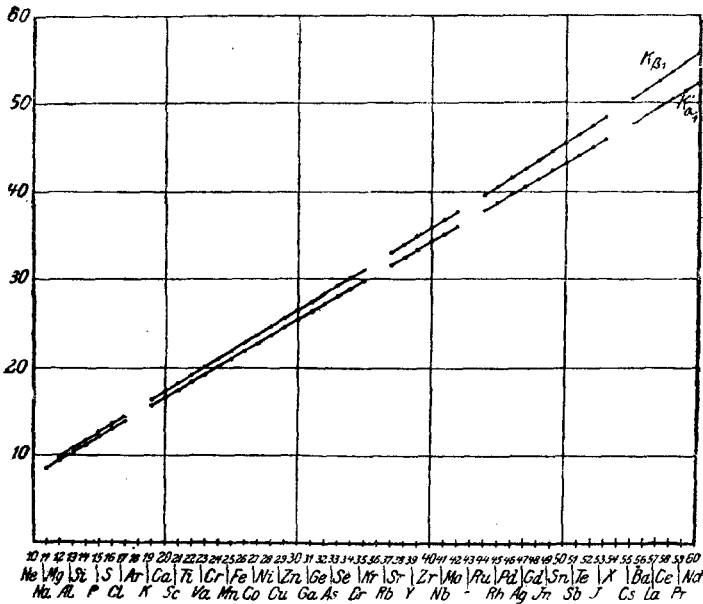


Рис. 3. Квадратные корни частот двух характеристических рентгеновских линий в зависимости от атомного номера.

связывании одного электрона атомным ядром основано просто на том, что в случае рентгеновских спектров происходят переходы между стационарными состояниями, сопровождаемые изменениями движения одного электрона во внутренних областях атома, где влияние притяжения ядра значительно больше, чем отталкивательные силы остальных электронов.

Сходство остальных свойств элементов выражается часто значительно сложнее, в связи с тем, что в этих случаях дело идет о процессах, относящихся к движениям электронов во внешних частях атома, где силы взаимодействия электронов—величины такого же порядка, как и притяжение ядра, и, следовательно, это взаимодействие играет существенную роль.

Характерным примером этого может служить заполнение пространства атомами элементов. Уже Лотар Мейер, как известно, указал на своеобразное периодическое изменение отношения атомного веса к плотности, или так называемому атомному объему в системе элементов. Представление об этом изменении можно составить по рис. 4, на котором изображено изменение атомного объема в зависимости от атомного номера. Трудно себе представить большую противоположность чем та, которая обнаруживается при сравнении этого рисунка с предыдущим.

Рентгеновские спектры меняются с атомным номером совершенно равномерно, атомные же объемы обнаруживают резкую перио-

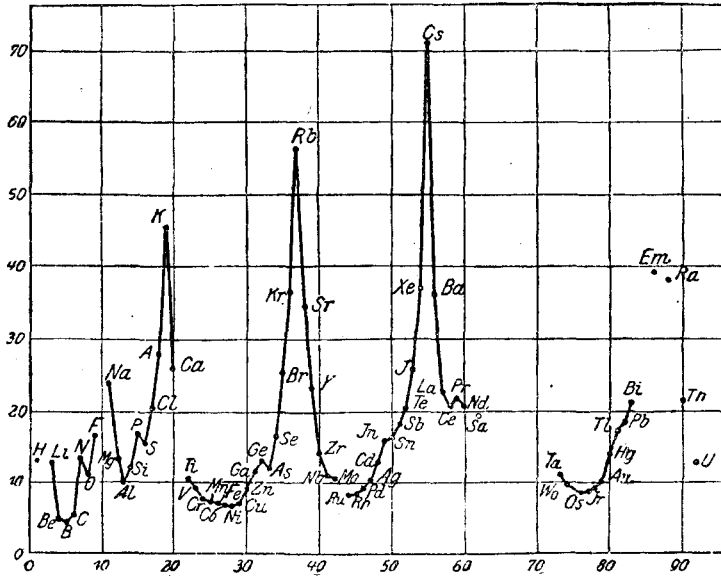


Рис. 4. Зависимость атомных объемов элементов от атомного номера.

дичность изменения, точно соответствующую изменению химических свойств элементов, выражающемуся в естественной системе.

Совершенно то же происходит и в обычных оптических спектрах элементов. Но, несмотря на большое различие этих спектров, уже много лет назад Ридбергу удалось обнаружить определенное общее сходство между спектром водорода и спектрами других элементов. Хотя спектральные линии элементов с высокими атомными номерами являются комбинациями значительно более сложной совокупности спектральных термов, не соподчиненной ряду целых чисел, тем не менее термы можно расположить в ряды, каждый из которых обнаруживает большое сходство с рядом термов водородного спектра.

Это сходство сказывается в том, что эмпирическое выражение термов каждого ряда может быть с большою точностью написано

в форме  $\frac{K}{(n + a_k)^2}$ , где  $K$  — та же самая постоянная, как и в спектре

водорода (она часто называется постоянной Ридберга),  $n$  — номер и  $a_k$  — постоянная, различная для различных рядов. Это сходство с водородным спектром приводит нас непосредственно к интерпретации указанных спектров как соответствующих последней стадии процесса образования нейтрального атома последовательным захватом и связыванием электронов атомным ядром. Ясно, что электрон, захваченный последним, в начальной стадии процесса связывания, когда его орбита еще велика в сравнении с орбитами ранее связанных электронов, подвергается со стороны последних и ядра действию сил,

мало отличающихся от сил, которые действуют на электрон в атоме водорода при движении в орбитах соответствующих размеров.

Спектры, для которых выполняется закон Ридберга, испускаются элементами при электрических разрядах в обычных условиях и часто называются дуговыми спектрами; в том случае, когда через элементы пропускаются особенно сильные разряды, они излучают так называемые искровые спектры, для которых ранее не удавалось обнаружить таких закономерностей, как для дуговых спектров. Вскоре после опубликования указанной интерпретации спектра водорода, Фоулер (1914) нашел, однако, что для искровых спектров можно установить эмпирические формулы, совершенно подобные закону Ридберга с той только разницей, что постоянную  $K$  пришлось заменить постоянной вчетверо большей. Мы уже видели, что постоянная спектра, излучаемого при связывании электрона ядром гелия, равняется  $4K$ , откуда ясно, что искровые спектры испускаются ионизованными атомами, при чем они соответствуют предпоследней стадии образования нейтрального атома при последовательном захвате и связывании электронов.

### Поглощение и возбуждение спектральных линий.

На основании изложенной интерпретации возникновения спектров удалось далее объяснить своеобразные законы, управляющие спектрами поглощения элементов.

Еще Кирхгофф и Бунзен доказали, что между избирательным поглощением элементов и их спектрами излучения существует точная связь, что и послужило существенным основанием для применения спектрального анализа к небесным телам. С точки зрения классической теории было, однако, непонятным, почему элементы в парообразной форме поглощают некоторые линии спектра излучения, другие же нет.

На основании наших постулатов мы приходим, однако, к предположению, что абсорбция излучения, соответствующего определенной спектральной линии, испускаемой при переходе от одного стационарного состояния атома к состоянию с меньшей энергией, происходит при возвращении атома из последнего состояния снова в первое при получении необходимой энергии. Отсюда становится непосредственно понятным, что при обычных условиях пар или газ обнаруживает избирательное поглощение только для тех спектральных линий, которые возникают при переходе из некоторого состояния, соответствующего ранней стадии процесса связывания, в нормальное состояние. Только при высоких температурах или под действием электрических разрядов, когда значительное число атомов выходит из нормального состояния, можно ожидать, в согласии с опытом, поглощения для других линий спектра излучения.



Прямое подтверждение нашей интерпретации сериальных спектров на основании постулатов получается далее в опытах, относящихся к возбуждению спектральных линий и ионизации атомов столкновениями со свободными электронами, обладающими заданными скоростями. Определенный успех в этой области был получен впервые в известных опытах Франка и Герца (1914). На основании этих опытов оказалось, что нельзя передать атому посредством электронного удара произвольное количество энергии, можно сообщить только энергию, потребную для перевода атома из нормального состояния в одно из остальных стационарных состояний, о существовании которых мы узнаем из спектров и величина энергии которых определяется величиною спектральных термов. Далее удалось получить решительное доказательство независимости процессов, приводящих, согласно постулатам, к испусканию различных линий спектра; атомы, переводимые таким образом в стационарное состояние с бóльшей энергией, могут, как показывает прямой опыт, возвращаться в нормальное состояние, излучая свет, состоящий из одной только спектральной линии. Дальнейшее исследование над электронными ударами, в котором приняли участие многие физики, подтвердило в деталях предположения о происхождении сериальных спектров. В частности удалось показать, что для ионизации атомов электронными толчками требуется энергия, точно соответствующая работе, необходимой по теории для удаления из атома последнего захваченного электрона; эта работа непосредственно определяется как произведение постоянной Планка на спектральный терм, соответствующий нормальному состоянию, который по вышесказанному служит предельным значением частот колебаний спектральных серий, связанных с избирательным поглощением.

### Квантовая теория многократно периодических систем.

Опираясь непосредственно на основные постулаты теории квантов, возможно было таким образом учесть в общих чертах свойства элементов; для более обстоятельного объяснения этих свойств требовалась дальнейшая разработка теории. В течение последних лет, путем развития формального метода, создавалась более широкая теоретическая основа, позволявшая определять стационарные состояния электронных движений более общего типа. Для чистого периодического движения простого гармонического осциллятора и, по крайней мере в первом приближении, для движения одного электрона вокруг положительного ядра, совокупность стационарных состояний может быть просто соподчинена определенному ряду целых чисел. Стационарные состояния движений названного более общего типа, так называемых многократно периодических движений, образуют, однако, более сложную совокупность, в которой всякое состояние, при помощи указанных формальных методов, характеризуется несколькими целыми числами, так на-

зываемыми «квантными числами». В развитии теории принимали участие многие исследователи, при чем первое употребление нескольких квантовых чисел можно найти в работах самого Планка. Поводом решительного дальнейшего успеха в изучении атома явилось объяснение тонкой структуры водородных линий, обнаруживаемой при помощи спектроскопов с большой разрешающей способностью; это объяснение дано Зоммерфельдом в 1915 г. Тонкая структура происходит от того, что уже в атоме водорода мы имеем дело не с чисто периодическим движением. Электронная орбита совершает медленное прецессионное движение в своей плоскости вследствие изменения массы электрона, в зависимости от скорости движения, требуемого теорией относительности. Движение делается благодаря этому двукратно периодическим, и для определения стационарных состояний

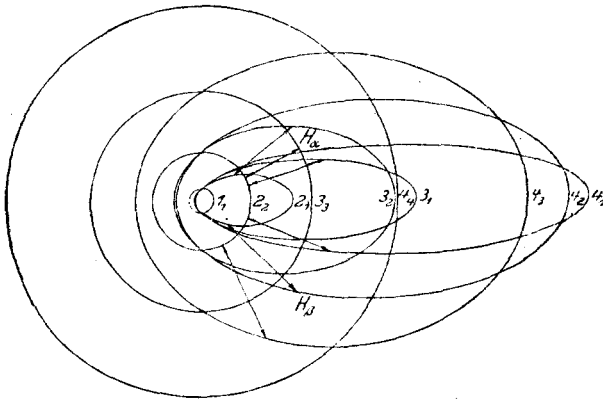


Рис. 5. Электронные орбиты в стационарных состояниях водородного атома при учете изменения массы электрона со скоростью.

кроме числа, характеризующего термы в формуле Бальмера, которые мы назовем «главным квантовым числом», так как оно прежде всего определяет энергию атома, требуется еще одно квантовое число, которое мы назовем «побочным квантовым числом».

Движения в стационарных состояниях, определенных таким

способом, представлены на рис. 5, показывающем относительную величину и форму электронных орбит. Каждая орбита обозначена символом  $n_k$ , где  $n$  — главное квантовое число и  $k$  — побочное. Все орбиты с одним и тем же главным квантовым числом имеют в первом приближении одну и ту же большую ось, орбиты же с одинаковым значением  $k$  обладают одинаковой длиной параметра, т.-е. наименьшей хорды, проходящей через фокус орбиты. Значения энергии для различных состояний с одинаковым  $n$ , но различными  $k$  мало отличаются друг от друга, поэтому каждой водородной линии, относящейся к определенным значениям  $n'$  и  $n''$  в формуле Бальмера, соответствует ряд различных процессов перехода, для которых частоты колебаний испускаемого света, вычисленные на основании второго постулата, несколько различны. Зоммерфельд мог доказать, что вычисленные таким образом компоненты для каждой водородной линии совпадают в пределах точности опыта с наблюдениями тонкой структуры водородного спектра. Стрелки на рисунке обозначают пе-

реходы, соответствующие компонентам красной и зеленой линии водородного спектра, частоты колебаний которых получаются из формулы Бальмера для  $n''=2$  и  $n'=3$  или 4.

При рассматривании рисунка не следует, однако, забывать, что изображение орбит неполно, так как в данном масштабе нельзя было отметить медленной прецессии. Эта прецессия настолько медленна, что даже в наиболее быстро вращающихся орбитах электрон успевает совершить 40.000 оборотов, прежде чем перигелий совершит один оборот. Тем не менее эта прецессия является единственным основанием свойств совокупности стационарных состояний, характеризующихся побочным квантовым числом. Если, например, атом водорода находится под действием небольших внешних сил, возмущающих правильную прецессию, то электронная орбита в стационарных состояниях будет принимать совершенно иные формы, чем те, которые указаны на рисунке. Одновременно тонкая структура станет размытой, но спектр водорода будет попрежнему состоять из линий, определяемых с большим приближением формулой Бальмера, что связано с сохранением приближенного периодического характера движения. Спектр начнет испытывать значительные изменения только в том случае, когда возмущающие силы настолько велики, что уже за время одного обращения орбита существенно искажается.

Поэтому часто встречающийся взгляд, что введение двух квантовых чисел — необходимое условие для объяснения формулы Бальмера, является недоразумением и вызван непониманием существа теории.

Теория Зоммерфельда могла объяснить не только тонкую структуру водородных линий, но также и тонкую структуру линий искрового спектра гелия, аналогичного спектру водорода; расстояние между компонентами линий в этом случае вследствие больших скоростей электронов значительно больше, чем у водорода, и могло быть измерено с большей точностью; оказалось даже возможным учесть некоторые стороны тонкой структуры рентгеновских спектров, где приходится иметь дело с разностями частот, достигающими значений, больших, чем в миллион раз, чем соответствующие разности частот компонент водородных линий.

Вскоре после того, как был найден этот результат, Эпштейну и Шварцшильду (1916) одновременно удалось объяснить аналогичными соображениями детали характерных изменений, испытываемых водородными линиями в электрическом поле и открытых в 1914 году Штарком. Объяснение существенных черт явления Зеемана в водородных линиях было дано одновременно Зоммерфельдом и Дебаем (1917). Применение постулатов в этом случае привело к заключению, что допустима только определенная ориентировка атома в магнитном поле; это своеобразное следствие теории квантов получило

недавно (1922 г.) прямое подтверждение в прекрасном опыте Штерна и Герляха с отклонением быстро движущихся атомов серебра в неоднородном магнитном поле.

### Принцип соответствия.

Изложенная стадия развития теории спектров основывалась на разработке формальных методов определения стационарных состояний. За последние годы докладчику удалось в связи с важными работами Эренфеста и Эйнштейна осветить теорию с новой точки зрения, прослеживая своеобразную формальную связь теории квантов и классической электродинамической теории, обнаруженную уже в спектре водорода. В результате был установлен так называемый «принцип соответствия», согласно которому наличие переходов между стационарными состояниями, сопровождающихся излучением, связано с гармоническими компонентами колебания в движении атома, определяющими в классической теории свойства излучения, испускаемого вследствие движения частицы. Таким образом, по этому принципу, предполагается, что всякий процесс перехода между двумя стационарными состояниями связан с соответствующей гармонической компонентой колебания так, что вероятность наличия перехода зависит от амплитуды колебания, поляризация же излучения обусловлена более детальными свойствами колебания так же, как интенсивность и поляризация излучения в системе волн, испускаемых атомом по классической теории вследствие наличия указанных компонент колебания, определяется амплитудой и другими свойствами последних. При помощи принципа соответствия стало возможным углубить и продолжить приведенные выше результаты. Удалось развить полное квантовое объяснение эффекта Зеемана в водородных линиях, при чем это объяснение обладает глубоким сходством с тем объяснением, которое предложено Лорентцом на основании классической теории, несмотря на существенное различие характера предпосылок обеих теорий. Существование эффекта Штарка, перед объяснением которого классическая теория оставалась совершенно беспомощной, получает с помощью принципа соответствия квантовое объяснение, при чем удастся выяснить также поляризацию различных компонент расщепления линий в электрическом поле, а также характерное распределение интенсивностей между компонентами. Последний вопрос исследовался ближе Крамерсом, и приложенные рисунки могут дать представление о том, насколько полно объяснение разбираемого явления. Рис. 6 является одним из известных прекрасных снимков Штарка, относящихся к расщеплению линий водорода. Рисунок ясно показывает, насколько сложно и своеобразно изменяются интенсивности от компоненты к компоненте; средняя часть рисунка соответствует компонентам, поляризованным перпендикулярно к направлению

поля, верхняя часть — компонентам, поляризованным параллельно полю. Рис. 7 дает схематическое изображение экспериментальных и теоретических результатов для линии  $H_\gamma$ , частота колебаний которой определяется формулой Бальмера для  $n''=2$  и  $n'=5$ . Вертикальные линии обозначают компоненты расщепления, при чем справа изображены параллельно поляризованные компоненты и слева — перпендикулярно поляризованные. Экспериментальные результаты представлены

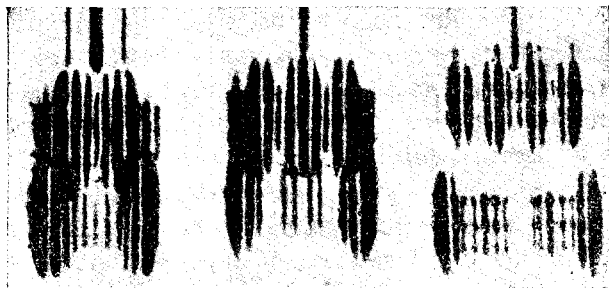


Рис. 6. Эффект Штарка для водородных линий  $H_\alpha$ ,  $H_\gamma$ ,  $H_\epsilon$ .

в верхней части диаграммы. Расстояние линий от пунктирной черты соответствует измеренному смещению компонент, длина линий пропорциональна относительной интенсивности компонент, которая была оценена Штарком по почернению фотографической пластинки. В нижней части диаграммы для сравнения изображены теоретические результаты по чертежу из статьи Крамерса. Символы, написанные под линиями ( $n'_{st} - n''_{st}$ ) указывают на процессы переходов между стационарными состояниями атома в электрическом поле, при которых излучаются данные компоненты. Кроме главного квантового числа  $n$ , стационарные состояния характеризуются побочным квантовым числом  $s$ , которое

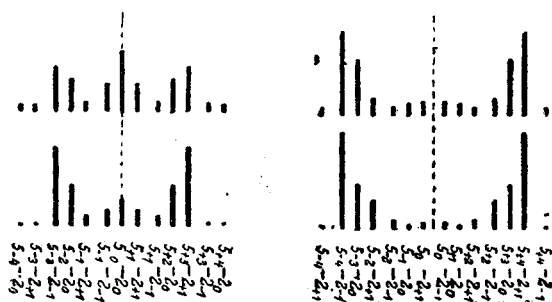


Рис. 7. Эффект Штарка в водородной линии  $H_\gamma$ . Сравнение результатов наблюдения (верхняя часть) и теории (нижняя часть). Справа компоненты, поляризованные параллельно полю, слева перпендикулярно.

может быть как положительным, так и отрицательным, и которое имеет совершенно иное значение, чем квантовое число  $k$  в теории релятивистской тонкой структуры водородных линий, определяющее форму электронной орбиты невозмущенного атома. Под действием электрического поля как форма, так и положение орбиты подвергаются глубоким изменениям, но не-

которые свойства орбит остаются неизменными: они и описываются побочным квантовым числом  $s$ . Положение компонент на рисунке соответствует частотам, вычисленным для различных переходов, и длина линий пропорциональна вероятности различных переходов, которая может быть оценена на основании принципа соответствия, так же, как

и поляризация излучения, соответствующая переходам. Мы видим, что теория передает все главные черты опытных результатов, и на основании принципа соответствия мы можем сказать, что эффект Штарка отражает во всех мельчайших деталях действие, которое производит электрическое поле на электронные орбиты в атоме водорода, хотя, в противоположность явлению Зеемана, расщепления в этом случае настолько сложны, что на основании классической теории электромагнитного излучения мы едва ли могли бы понять движение в атоме.

Интересные результаты были получены также для сериальных спектров элементов с высшими атомными номерами, объяснение которых значительно продвинулось благодаря работам Зоммерфельда в связи с введением нескольких квантовых чисел для описания электронных орбит. С помощью принципа соответствия удалось вполне выяснить своеобразные правила, управляющие, на первый взгляд, капризным отсутствием или наличием линий, вытекающих из комбинационного принципа; можно сказать, что теория квантов дала не только простое объяснение комбинационного принципа, но, кроме того, сделала очень многое для устранения мистики, долгое время царившей в применениях этого принципа.

Та же точка зрения оказалась плодотворной при исследовании так называемых полосатых спектров (*Bandenspektren*). Эти спектры возникают не от атомов, но от молекул, и большое количество линий в этих спектрах основывается на сложности движения, создаваемой колебаниями атомных ядер по отношению друг к другу и вращением молекулы, как целого. Первым, применившим наши постулаты к этой задаче, был Шварцшильд, но разработана теория шведским физиком Хейрлингером (*Heurlinger*), многое выяснившим своими важными работами в вопросе о строении и происхождении полосатых спектров. Его выводы непосредственно примыкают к теории Бьеррума о влиянии молекулярного вращения на инфракрасные линии абсорбции в газах, о которой мы упоминали в начале доклада. Мы не можем предполагать, однако, что вращение отражается в спектре так, как этого требует классическая электродинамика, и представляем себе, что компоненты линий обусловлены переходами между стационарными состояниями, отличающимися в отношении вращательного движения. То обстоятельство, что в явлении сохраняются существенные черты, предусмотренные классической теорией, является типическим следствием закономерности, выражающейся в принципе соответствия.

### Естественная система элементов.

Воззрения относительно объяснения спектров, развитые выше, послужили основанием для теории строения атомов элементов, оказавшейся пригодной для выяснения в общих чертах свойств элементов, находящихся свое выражение в естественной системе. Эта теория опи-

рается прежде всего на соображения об образовании атома путем последовательного захвата и связывания электронов ядром. Как мы видели, оптические спектры элементов доставляют нам данные о протекании последней стадии этого процесса созидания атома. Представление о характере этих данных, получаемых на основании ближайшего изучения, можно составить из рис. 8, являющегося схематическим изображением орбит в стационарных состояниях, соответствующих излучению дугового спектра калия. Кривые изображают формы орбит, описываемых последним захваченным электроном в атоме калия в стационарных состояниях, являющихся стадиями процесса, в котором происходит связывание 19-го электрона, после того как первые 18 электронов уже связаны в нормальных орбитах. Для того чтобы не усложнять рисунка, мы не пытались изобразить каким-либо образом орбиты этих внутренних электронов, отметив только пунктирным кругом область, вну-

три которой они движутся. Вообще говоря, в атоме с несколькими электронами орбиты принимают сложный характер. Вследствие симметричной природы силового поля, окружающего ядро, движение каждого электрона может быть приближенно описано как плоское

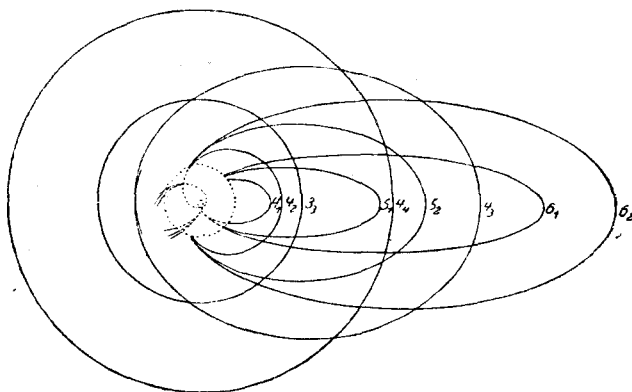


Рис. 8. Электронные орбиты в стационарных состояниях атома калия, соответствующие излучению дугового спектра.

периодическое движение, на которое накладывается равномерное вращение в плоскости орбиты. Всякая электронная орбита будет поэтому в первом приближении двукратно периодической и определится двумя квантными числами, подобно стационарным состояниям атома водорода при учете прецессии, возникающей от изменения массы электрона со скоростью.

Поэтому так же, как на рис. 5, электронные орбиты на рис. 8 обозначены символом  $n_k$ , где  $n$  — главное квантовое число и  $k$  — побочное квантовое число. В начальных стадиях процесса связывания, когда квантовые числа велики, орбита последнего захваченного электрона проходит совершенно вне области ранее захваченных электронов, в последних же стадиях дело обстоит иначе. Так, в атоме калия электронные орбиты с побочными квантными числами 2 и 1 проникают, как видно на рисунке, во внутреннюю область. Вследствие этого орбиты будут чрезвычайно сильно отличаться от простого кеплеровского движения, они будут состоять из ряда следующих одна за другою

петель одинаковой величины и формы, каждая из которых по отношению к предыдущей повернута на значительный угол. На рисунке изображена только одна такая внешняя петля, каждая из них сама по себе близко совпадает с частью кеплеровского эллипса; они связываются, как показано, внутренними петлями сложного характера, по которым электрон весьма близко подходит к ядру. Это относится в частности к орбите с побочным квантовым числом 1, которая, как покаывает ближайшее исследование, подходит к ядру ближе, чем какой-либо из ранее связанных электронов. Такое проникание во внутреннюю область приводит к тому, что несмотря на то, что соответствующие электронные орбиты пробегают в большей части своего пути в силовом поле того же характера, как поле ядра атома водорода, сила, с которой электрон в данной орбите удерживается атомом, значительно больше силы, удерживающей электрон в атоме водорода на орбите с тем же главным квантовым числом; одновременно максимальное расстояние электрона от ядра во время обращения значительно меньше, чем на подобной же орбите в атоме водорода. Как мы увидим, эта особенность связывания электрона атомами с большим числом электронов существенна для понимания своеобразной периодичности изменения свойств элементов с атомным номером, проявляющейся в естественной системе.

На прилагаемой таблице приведены результаты, полученные автором относительно строения атомов элементов при помощи рассмотрения последовательных захватов и связываний электронов атомным ядром. Числа, стоящие около символов элементов — атомные номера, показывающие общее число электронов в нейтральном атоме. Числа в колонках дают количество электронов на орбитах, соответствующих главным и побочным квантовым числам, проставленным наверху. По общепринятому обозначению мы будем называть для краткости орбиту с главным квантовым числом  $n$   $n$ -квантовой орбитой. Электрон, связанный первым, движется по орбите, соответствующей нормальному состоянию атома водорода и обозначаемой  $1_1$ . В атоме водорода имеется только один электрон; по отношению к атомам других элементов мы предполагаем, однако, что и следующий электрон связывается в орбите того же типа  $1_1$ . Следующие электроны, как видно из таблицы, будут связываться на двухквантовой орбите. Сначала связывание происходит в  $2_1$ -орбите, далее, однако, электроны связываются в  $2_2$ -орбитах до тех пор, пока после связывания первых десяти электронов не будет достигнута законченная конфигурация двухквантовых орбит, относительно которой мы предполагаем, что в ней имеется по 4 орбиты обоих типов. Нейтральный атом с такой конфигурацией мы встречаем впервые в неоне, завершающем второй период системы элементов. Дальнейшие электроны связываются в трехквантовых орбитах; после завершения третьего периода, в элементах четвертого периода мы впервые находим электроны на четырехквантовых орбитах и т. д.



ТАБЛИЦА  
Электронных групп в нормальных состояниях атомов элементов.

| №                                                                                               | Тап<br>опыты                                             | 1 <sub>1</sub>                                                                   | 2 <sub>1</sub> 2 <sub>2</sub>                                                    | 3 <sub>1</sub> 3 <sub>2</sub> 3 <sub>3</sub>                                     | 4 <sub>1</sub> 4 <sub>2</sub> 4 <sub>3</sub> 4 <sub>4</sub>                      | 5 <sub>1</sub> 5 <sub>2</sub> 5 <sub>3</sub> 5 <sub>4</sub> 5 <sub>5</sub> | 6 <sub>1</sub> 6 <sub>2</sub> 6 <sub>3</sub> 6 <sub>4</sub> 6 <sub>5</sub> 6 <sub>6</sub> | 7 <sub>1</sub> 7 <sub>2</sub> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1 H<br>2 He                                                                                     | 1<br>2                                                   |                                                                                  |                                                                                  |                                                                                  |                                                                                  |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 3 Li<br>4 Be<br>5 B<br>10 Ne                                                                    | 2<br>2<br>2<br>2                                         | 1<br>2<br>2(1)<br>4 4                                                            |                                                                                  |                                                                                  |                                                                                  |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 11 Na<br>12 Mg<br>13 Al<br>18 A                                                                 | 2<br>2<br>2<br>2                                         | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                                                         | 1<br>2<br>1<br>4 4                                                               |                                                                                  |                                                                                  |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 19 K<br>20 Ca<br>21 Sc<br>22 Ti<br>29 Cu<br>30 Zn<br>31 Ga<br>36 Kr                             | 2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2                     | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                             | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                             | 1<br>2<br>(2)<br>(2)<br>1<br>1<br>1<br>2 1                                       |                                                                                  |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 37 Rb<br>38 Sr<br>39 Y<br>40 Zr<br>47 Ag<br>48 Cd<br>49 In<br>54 X                              | 2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2                     | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                             | 6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6                             | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                             | 1<br>2<br>(2)<br>(2)<br>1<br>1<br>1<br>2 1                                       |                                                                            |                                                                                           |                               |
| 55 Cs<br>56 Ba<br>57 La<br>58 Ce<br>59 Pr<br>71 Gp<br>72 Hf<br>79 Au<br>80 Hg<br>81 Tl<br>86 Em | 2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2<br>2 | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4 | 6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6 | 6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6 | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4 | 1<br>2<br>(2)<br>(2)<br>1<br>1<br>1<br>2 1                                 |                                                                                           |                               |
| 87 —<br>88 Ra<br>89, Ac<br>90 Th<br>118 ?                                                       | 2<br>2<br>2<br>2<br>2                                    | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                                                  | 6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6                                                  | 8 8<br>8 8<br>8 8<br>8 8<br>8 8                                                  | 6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6<br>6 6                                                  | 4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4<br>4 4                                            | 1<br>2<br>(2)<br>(2)<br>4 4                                                               | 1<br>2<br>(2)<br>(2)<br>4 4   |

Эта картина строения атома сохраняет многие черты, отмеченные в более ранних работах других авторов. Попытки объяснить периодическую систему предположением группового деления электронов в атоме восходят к работам 1904 г. Дж. Дж. Томсона; позднее та же точка зрения развита Косселем (1916), который поставил групповое деление в тесную связь с закономерностями, обнаруженными позднейшими исследованиями в области рентгеновских спектров. Далее Льюис (Lewis) и Лэнгмюр (Langmuir) пытались объяснить сходство свойств элементов на основании группового деления. Эти авторы предполагают, что электроны не движутся вокруг ядра, но сохраняют положение равновесия. Таким путем нельзя, однако, установить связь между свойствами элементов и экспериментальными результатами, полученными относительно составных частей атома. Статические равновесные конфигурации для электронов невозможны, поскольку силы между частицами атома хотя бы приближенно подчиняются законам притяжения и отталкивания электрических зарядов. Возможность детального учета свойств элементов, основанная на вышеназванных законах, характерна для картины строения атома, основанной на теории квантов. Что касается этой картины, то мысль связать групповое деление с классификацией электронных орбит по возрастающим квантовым числам, была естественна после открытия Мозелем законов рентгеновских спектров и работ Зоммерфельда над тонкой структурой этих спектров. Это и отмечено Фегардом (Vegard), который несколько лет тому назад предложил групповое деление электронов в атомах элементов в связи с исследованиями над рентгеновскими спектрами, при чем его деление во многих отношениях похоже на то, которое приведено в таблице. Основание для детальной разработки изложенной картины создано только в последнее время изучением процессов связывания электронов в атоме, о которых мы узнаем на опыте из оптических спектров; характерные черты этих процессов мог осветить принцип соответствия. Существенно при этом, что ограничение процесса связывания, проявляющееся в наличии многоквантовых орбит в нормальном состоянии атома, может быть естественно связано с общим условием возникновения процессов излучения при переходе между стационарными состояниями, условием, формулируемым в названном принципе. Другой существенной чертой теории является влияние на силу связи и размеры орбит, оказываемое прониканием позднее захваченных электронов в область ранее связанных; мы видели пример этого при изложении происхождения спектра калия. Это обстоятельство может рассматриваться как действительная причина резкого периодического изменения свойств элементов; оно влечет за собою то, что атомные размеры и химические свойства гомологичных веществ в различных периодах, как, например, щелочных металлов, обладают значительно большим сходством, чем можно было бы думать на основании прямого сравнения орбиты

последнего захваченного электрона с орбитой с тем же квантным числом в атоме водорода.

Указанное возрастание главного квантного числа для последнего электрона, захваченного в атом, возрастание, с которым мы встречаемся при продвижении по ряду элементов, дает непосредственное объяснение характерным отклонениям от простой периодичности в естественной системе. Эти отклонения отмечены обрамлением некоторых рядов элементов в естественной системе на рис. 1; в первый раз мы встречаемся с ними в четвертом периоде, и причина этого может быть просто объяснена на основании рис. 8, изображающего орбиты последнего захваченного электрона у калия, первого элемента четвертого периода. Здесь впервые в ряду элементов мы имеем случай, когда главное квантное число орбиты последнего захваченного электрона в нормальном состоянии атома больше, чем в ранних стадиях процесса связывания. Нормальное состояние соответствует здесь  $4_1$ -орбите, в которой сила связи электрона благодаря его прониканию во внутреннюю область значительно сильнее, чем на четырехквантовой орбите атома водорода, и сильнее даже, чем на двухквантовой орбите этого атома. Сила связи электрона поэтому больше чем вдвое, чем в круговых  $3_3$ -орбитах, в которых электрон все время остается вне внутренней области и в которых сила связи мало отличается от связи в трехквантовой орбите водородного атома. Положение не остается, однако, таковым, когда мы переходим к рассмотрению связывания 19-го электрона в веществах с высшими атомными номерами, так как здесь имеется значительно меньшая относительная разница между силовым полем вне и внутри области, в которой связаны первые 18 электронов. Исследование искрового спектра кальция показывает, что уже здесь сила связи электрона на  $4_1$ -орбите только немного сильнее, чем в  $3_3$ -орбите, и при переходе к скандию мы должны предполагать, что 19-й электрон в нормальном состоянии будет уже находиться на  $3_3$ -орбите, так как в ней, в этом случае, сила связи будет больше, чем в  $4_1$ -орбите. Электронная группа на двухквантовых орбитах окончательно завершается в конце второго периода, развитие же, которое получает группа электронов на трехквантовых орбитах в течение третьего периода, должно рассматриваться только как предварительное завершение; как указано в таблице, эта группа развивается дальше, захватывая в трехквантовые орбиты электроны в обрамленных элементах 4-го периода. Это приводит к новым соотношениям, так как развитие электронной группы на четырехквантовых орбитах, так сказать, останавливается до тех пор, пока окончательно не завершится трехквантовая электронная группа. Мы не в состоянии еще объяснить течение постепенного развития трехквантовой электронной группы во всех деталях, тем не менее на основании теории квантов становится непосредственно понятным появление впервые в 4-ом периоде системы ряда веществ со свойствами столь схожими, как в семействе железных металлов; можно даже понять, почему эти эле-

менты обладают известными парамагнитными свойствами. Идея связи химических и магнитных свойств указанных элементов с развитием внутренней группы электронов в атоме высказывалась уже Ладенбургом, независимо от теории квантов.

Я не предполагаю входить в дальнейшие подробности, замечу только, что соотношения, с которыми мы встречаемся в 5-ом периоде, получают такое же объяснение, как и в 4-ом периоде; свойства обрамленных элементов этого периода, как следует из таблицы, определяются некоторой стадией развития электронной группы на четырехквантовых орбитах, начинающейся с захвата электронов на  $4_3$ -орбиты. В 6-ом периоде мы встречаемся, однако, с новыми соотношениями. Кроме развития пяти- и шестиквантовых орбит, мы имеем здесь дело также с окончательным завершением развития электронной группы четырехквантовых орбит, начинающимся с появления орбит типа  $4_4$  в нормальном состоянии атома. Это развитие выражается характерным образом в появлении своеобразного семейства редких земель в 6-ом периоде. Как известно, эти элементы по их химическим свойствам еще более схожи, чем элементы семейства железных металлов, что связано с развитием электронной группы в глубине атома. Интересно отметить, что теория дает естественное объяснение сильного различия магнитных свойств этих элементов, столь схожих в других отношениях. Мысль о том, что появление редких земель связано с развитием внутренней группы электронов в атоме, предлагалась с различных сторон. Она высказывалась, например, Фегардом и одновременно с работой докладчика ближе рассмотрена Бери (Bury) в связи со статической моделью атома Лэнгмюра при изучении систематической зависимости между химическими свойствами и групповым делением в атоме.

Но в то время как до сих пор не было достаточного теоретического основания для понимания развития внутренней электронной группы, теория квантов дает столь непосредственное объяснение этого факта, что едва ли будет преувеличением сказать, что если бы существование редких земель не было установлено химическим исследованием, то наличие подобного семейства в 6-ом периоде естественной системы элементов могло бы быть предсказано теоретически.

В 7-ом периоде системы мы встречаемся в первый раз с семиквантовыми орбитами и должны ожидать в существенных чертах те же соотношения, как и в 6-ом периоде; до завершения начальной стадии развития семиквантовых орбит должно происходить дальнейшее завершение групп шести- и пятиквантовых орбит.

Получить непосредственное подтверждение этого, однако, не удастся, так как известны только немногие элементы начала 7-го периода; это связано, как можно предполагать, с неустойчивостью ядер с большим зарядом, выражающейся в радиоактивности элементов с высокими атомными номерами.

## Рентгеновские спектры и строение атома.

Центром тяжести в нашем изложении представлений об атомной структуре до сих пор был вопрос о созидании атома путем последовательного захвата электронов. Изложение оставалось бы, однако, очень неполным, если бы мы не указали на ту опору теории, которая дается исследованиями рентгеновских спектров.

Со времени прекращения фундаментальных исследований Мозеля, вызванного его преждевременной смертью, исследование рентгеновских спектров продолжалось с поразительным искусством профессором Зигбаном (Siegbahn) в Лунде. На основании большого материала, собранного им и его сотрудниками в последнее время, удалось создать классификацию рентгеновских спектров, допускающую непосредственную интерпретацию при помощи теории квантов, при чем важное значение имели указанные выше работы Косселя и Зоммерфельда. Прежде всего оказалось возможным так же, как и в оптических спектрах, представить ча-

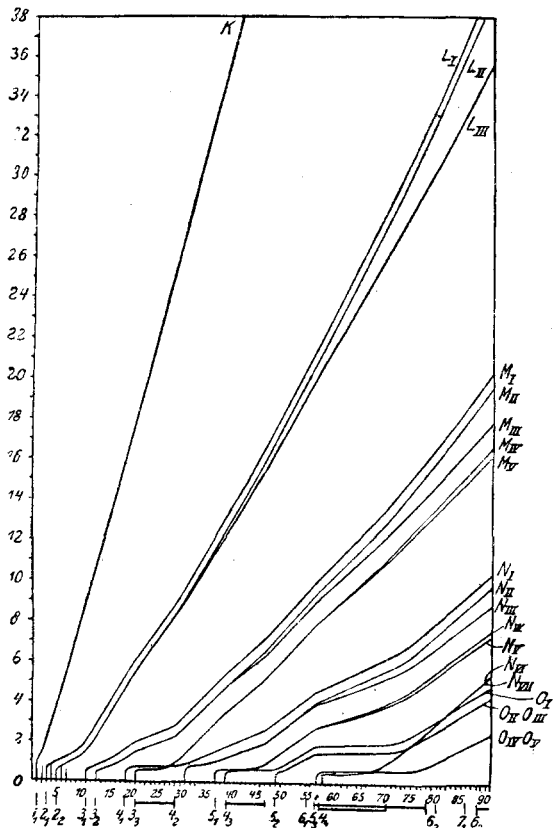


Рис. 9. Квадратные корни из спектральных термов рентгеновских спектров в зависимости от атомного номера.

стоты колебаний для каждой линии рентгеновского спектра в виде разности двух спектральных термов, совокупность которых характерна для данного элемента. Далее удалось достичь прямой связи с теорией атома, предполагая, что произведение каждого такого спектрального терма на постоянную Планка равняется работе, которую нужно совершить для удаления из атома одного из внутренних электронов. Согласно изложенным выше соображениям о формировании атома путем захвата электронов, удаление внутреннего электрона в готовом атоме должно привести к процессам перехода, при которых

место удаленного электрона заменится одним из электронов, принадлежащих к одной из наименее связанных электронных групп в атоме; в результате после перехода один электрон в этих последних группах исчезнет. Рентгеновские линии должны, следовательно, рассматриваться как проявление процесса, во время которого происходит реорганизация атома, вследствие возмущения в его внутренней области. По нашим воззрениям об устойчивости электронных конфигураций, подобное возмущение должно состоять в полном удалении электрона из атома или по меньшей мере в переводе его из нормальной орбиты в орбиту с более высоким квантовым числом, чем то, которое соответствует завершенным группам; это обстоятельство ясно обнаруживается в характерном различии между избирательным поглощением в рентгеновской области и поглощением в оптической области.

Упомянутая классификация рентгеновских спектров дала возможность в последнее время путем полного изучения изменения термов рентгеновских спектров в связи с атомным номером получить весьма прямое подтверждение некоторых теоретических заключений о строении атома. На рис. 9 абсцисса соответствует атомным номерам, ордината же пропорциональна квадратным корням спектральных термов, символы  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ ,  $O$  при отдельных термах относятся к характерным прерывностям в избирательном поглощении рентгеновских лучей элементами, открытым впервые Баркла (Barkla) и давшим средство детального исследования рентгеновских спектров еще до обнаружения интерференции рентгеновских лучей в кристаллах.

Хотя кривые на рисунке идут в общем весьма равномерно, они обнаруживают, однако, ряд отклонений от этой равномерности; эти отклонения выяснены в особенности новыми исследованиями Костера (Coster), работавшего в течение нескольких лет в лаборатории Зигбана. Отклонения были обнаружены уже после опубликования изложенной выше теории строения атомов; они точно соответствуют тому, что следует ожидать на основании этой теории. Внизу рисунка вертикальными штрихами указаны те места, где по теории впервые нужно ожидать в нормальном состоянии атома некоторой  $n_k$ -орбиты. Мы видим, что является возможным связать появление определенного спектрального терма с наличием электрона на орбите определенного типа; удаление этого электрона из атома и соответствует данному терму. То обстоятельство, что в общем каждому типу орбиты  $n_k$  соответствует более чем одна кривая, является выражением некоторого усложнения в спектрах, которое следует приписать отклонениям электронных орбит от описанных ранее простых типов движения, отклонениям, вызываемым взаимодействиями различных электронов внутри одной группы; изложение этого вопроса завело бы нас слишком далеко. Те интервалы в системе элементов, в которых вследствие появления электронных орбит определенных типов, происходит дальнейшее развитие некоторой внутренней электронной группы, отмечены внизу

рисунка горизонтальными линиями, ограниченными вертикальными штрихами с соответствующими квантными символами. Мы видим, что развитие внутренней группы всюду отражается характерным образом на кривых. В частности ход *N*- и *O*-кривых может рассматриваться как прямое выражение той стадии развития четырехквантных орбит, которая является причиной появления редких земель. Хотя существенной чертой открытия Мозелея было то обстоятельство, что более сложное сходство большинства других свойств элемента, по-видимому, совершенно не сказывалось на рентгеновских спектрах, однако мы обнаруживаем теперь, благодаря успехам исследования за последние годы, тесную связь между рентгеновскими спектрами и общими сходственными отношениями элементов в естественной системе.

Прежде чем закончить доклад, мне хотелось бы затронуть еще один пункт, где рентгеноспектроскопические исследования подтвердили теорию. Я говорю о свойствах остававшегося до сих пор неизвестным элемента с атомным номером 72. По этому вопросу мнения разделились в отношении заключений о сходстве этого элемента с другими в естественной системе; во многих начертаниях системы ему отводилось место в семействе редких земель. Но уже в изображении периодической системы Юлиуса Томсена этому гипотетическому элементу, так же, как и у нас на рис. 1, отведено место, гомологичное с титаном и цирконом. То же предположение выражено и в нашей таблице классификации электронных орбит в атомах различных элементов по отношению к элементу с атомным номером 72. К такому же заключению приходит Бэри на основании указанных выше соображений о систематической связи между групповым делением электронов в атоме и свойствами элементов. Полгода тому назад появилось, однако, сообщение Довийе (Dauvillier) о наблюдении нескольких слабых линий в рентгеновском спектре одного препарата, содержавшего редкие земли; эти линии были приписаны элементу с атомным номером 72, который отождествлялся с одним из элементов семейства редких земель; существование его в данном препарате уже несколько лет тому назад предполагалось Урбэном (Urbain). Это сообщение естественно возбудило сомнения в некоторых деталях теоретических заключений. Ближайшее исследование показало, однако, что предположение о принадлежности элемента с атомным номером 72 к семейству редких земель потребовало бы изменения прочности электронной связи с изменениями атомного номера, что несовместимо с требованиями теории квантов. В связи с этим совершенно недавно д-р Костер и профессор Хевези (Hevesy), оба находившиеся в это время в Копенгагене, предприняли вновь изучение вопроса, исследуя рентгеноспектроскопически препараты, приготовленные из материалов, содержавших циркон, и я могу сообщить, что на этих днях им удалось обнаружить в исследуемых минералах значительное количество эле-

мента с атомным номером 72; его химические свойства весьма схожи со свойствами циркона и обладают существенными отличиями от свойств редких земель <sup>1)</sup>).

Я надеюсь, что мне удалось в этом сообщении дать обзор наиболее важных результатов, полученных за последние годы в области теории атома, и мне хотелось бы в заключение сделать некоторые замечания общего характера относительно точки зрения, с которой должно подходить к суждению о найденных результатах, в частности относительно того, насколько можно говорить об этих результатах как об объяснении, в обычном смысле слова. Под теоретическим объяснением явлений природы понимается вообще классификация определенной области наблюдений с помощью аналогий, заимствованных из других областей, где предполагается, что происходят более простые явления; самое большее, чего можно требовать от теории, это распространение указанной классификации настолько, чтобы она приводила к расширению области наблюдения путем предсказания новых явлений. Обращаясь к теории атома, мы видим, что находимся в своеобразном положении: с одной стороны, об объяснении в указанном смысле не может быть речи, так как приходится иметь дело с явлениями, по самой природе вещей более простыми, чем явления любой другой области, обусловленные взаимодействием большого числа атомов; мы вынуждены поэтому быть скромнее в наших требованиях и должны удовлетворяться представлениями, являющимися формальными в том смысле, что они не обладают той наглядностью, которую привыкли требовать от представлений, с которыми оперируют естественно-научные теории. В частности, имея это в виду, я пытался дать вам представление о другой стороне теории, о том, что ее результаты, по крайней мере до некоторой степени, соответствуют ожиданиям, которые можно иметь по отношению ко всякой теории: я стремился показать, каким образом развитие атомной теории привело к классификации обширных областей наблюдения и указало путь пополнения этой классификации предсказанием новых фактов. Однако едва ли нужно подчеркивать, что теория в значительной мере находится еще в начальной стадии и что существуют еще многие основные вопросы, ожидающие ответа.

Перевел С. Вавилов.

<sup>1)</sup> Добавление после доклада. Костер и Хевези предложили назвать новый элемент гафнием (Hafnium) в честь г. Копенгагена (Copenhagen), в котором сделано открытие. [Французские исследователи называют новый элемент кельтием (celtium) и честь его открытия приписывают Довилюе. Прим. персв.]