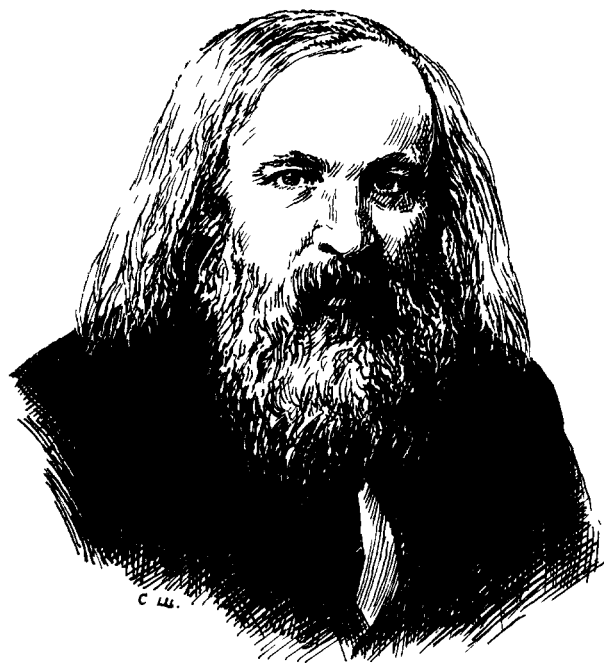




Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ
(1834—1907)

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

К СТОЛЕТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

541.9

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

(К истории физической интерпретации периодической
системы элементов)

М. А. Ельяшевич

Среди великих научных открытий имеются такие, все значение которых раскрывается лишь значительно позже, в ходе дальнейшего развития науки. К числу подобных открытий относится установление Д. И. Менделеевым сто лет назад периодического закона химических элементов, неразрывно связанного с его именем.

Менделеев вскрыл основную закономерность, определяемую строением атомов и состоящую в периодичности свойств как самих атомов, так и образованных из них частиц — молекул. В первой статье, посвященной открытому им периодическому закону, «Соотношение свойств с атомным весом элементов», опубликованной в 1869 г., Менделеев при перечислении полученных им результатов поставил первым пунктом: «Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность* свойств» (¹, стр. 30). А в заключительной главе 1-го издания своих знаменитых «Основ химии» (1871 г.) Менделеев сформулировал основное положение о периодичности следующим образом: «*Физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости (образуют периодическую функцию, как говорят в математике) от их атомного веса*» (¹, стр. 384). Расположив совокупность всех известных элементов, в соответствии с периодичностью их свойств в зависимости от атомного веса, в виде периодической (или естественной, как он сначала ее назвал) системы, Менделеев каждому элементу отвел определенное место. В статье 1871 г. «Периодическая законность химических элементов» он писал, что, «судя по всему, что известно поныне, в одном месте системы находится всегда только один элемент» (¹, стр. 133) и что «для *всех* ныне хотя бы сколько-либо известных элементов возможно было найти надлежащее место на основании применения нашего закона» (¹, стр. 136). Как известно, наличие незаполненных мест в периодической системе позволило Менделееву предсказать существование новых, еще не известных тогда элементов. Открытие галлия (экаалюминия, по Менделееву) Лекок де Буа-

бодраном в 1875 г., скандия (экабора) Нильсоном в 1879 г. и германия (экасилиция) Винклером в 1886 г. явилось блестящим подтверждением периодического закона. В периодической системе нашли свои места и открытые в конце XIX века инертные газы, что Менделеев с полным основанием оценил как «новое блистательное утверждение общности периодического закона» (1, стр. 492). Существенно, что в тех случаях, когда имелись нарушения в ходе возрастания атомных весов при размещении элементов по местам в периодической системе, исходя из их свойств (имелись пертурбации, как их называл Менделеев), он все же располагал элементы в соответствии с их естественным местом в периодической системе (аргон перед калием, кобальт перед никелем, теллур перед йодом).

Периодический закон после его установления Менделеевым и широкого признания, чему особенно способствовало открытие предсказанных новых элементов, стал прочной основой дальнейшего развития химии и физики. В ходе этого развития сам периодический закон расширялся и совершенствовался: все новые элементы заполняли свободные места периодической системы, увеличивалось число химических и физических свойств, для которых была обнаружена периодичность. Все больше подтверждались правильность и всеобщность периодического закона, происходило, по выражению Менделеева, его «укрепление». Особо важное значение имело физическое обоснование периодического закона, которое оказалось возможным в результате развития физики в конце XIX и в начале XX века — в результате открытий электрона, рентгеновских лучей, радиоактивности, квантовых свойств света. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что одной из основ, на которой развивалась атомная физика, явился сам периодический закон. Он служил, по выражению одного из ее создателей — Нильса Бора, «путеводной нитью» при исследованиях (2, стр. 84). В частности, огромный материал спектральных исследований, сыгравших важнейшую роль при раскрытии закономерностей строения атома, был систематизирован с помощью периодического закона.

Объяснение причин периодичности на основе теории строения атома, данное уже после смерти Менделеева, явилось величайшим торжеством его идей. Оправдалась уверенность Менделеева, что, «по видимости, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройкой и развитием обещает» 3.

Высказывания Менделеева сто лет назад, при открытии периодического закона, поражают силой научного предвидения. Хорошо известны слова Менделеева в 1-м издании «Основ химии» о сложности атомов: «Легко предположить, но ныне пока нет еще возможности доказать и может это вовсе даже неверно, и во всяком случае подлежит еще большому сомнению..., что атомы простых тел суть сложные существа, образованные сложением некоторых еще меньших частей (ультиматов), что называемое нами неделимым (атом) — неделимо только обычными химическими силами, как частицы неделимы в обычных условиях физическими силами, однако, несмотря на шаткость и произвольность такого предположения, к нему невольно склоняется ум при знакомстве с химией» (1, стр. 381). Гораздо менее известна, но весьма замечательна оценка Менделеевым значения спектральных методов исследования для решения вопросов о природе атомов и для раскрытия причин периодичности.

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

тральных линий водорода и ряда металлов (ссылаясь на работу Ангстрема 1869 г. по исследованию солнечного спектра), рассматривает спектры поглощения и их связь со спектрами испускания, обсуждает результаты спектральных исследований (Солнца, метеоритов, пламен, электрических разрядов) и делает вывод: «Спектральные исследования внесли в науку не только представления о составе удаленных от нас небесных тел, но еще дали новую методику для изучения имеющихся в нашем распоряжении тел земной поверхности» (4а, стр. 88). Далее Менделеев приводит примеры открытий новых элементов спектральным методом (в частности, рубидия, цезия). Здесь весьма уместно отметить, что для первого открытого согласно предсказанию Менделеева элемента — галлия (экаалюминия) Менделеевым был правильно предсказан и способ открытия — спектральным методом. В его статье «Естественная система элементов и применение ее к указанию свойств неоткрытых элементов», написанной в конце 1870 г., содержится следующее предсказание: «Свойства этого металла во всех отношениях должны представлять переход от свойств алюминия к свойствам индия, и очень вероятно, что этот металл будет обладать большою летучестью, чем алюминий, а поэтому можно надеяться, что он будет открыт спектральным исследованием, подобно тому, как открыты следующие за ним индий и таллий, хотя он и будет, конечно, менее летуч, чем оба эти элемента, а потому и нельзя ждать для него столь резких спектральных явлений, какие привели к открытию этих последних» (1, стр. 92).

В конце раздела о спектральных исследованиях в 1-м издании «Основ химии» Менделеев писал: «Обстоятельства, принимающие участие в спектральных явлениях, до сих пор еще изучены недостаточно полно, но уже и тот запас данных, какой существует ныне, указывает на важное значение такого рода исследований. Они приобретают тем большее значение, что при них вещество действует своими малейшими частицами и притом не изменяясь химически. Если природа материи будет более постигнута, чем ныне, то это непременно совершится при изучении не только таких явлений, каковы химические, где она меняется, но также, и вероятно преимущественно, при помощи явлений, подобных спектральным, где существо материи не изменяется, а между тем частицы и атомы вещества оказывают разнообразные отношения» (4а, стр. 89). В 4-м издании «Основ химии» последняя фраза была дополнена: «...разнообразные отношения, находящиеся в связи с основными качествами материи» (5б, стр. 609); этим Менделеев еще ярче подчеркнул принципиальное значение спектральных исследований, которое полностью раскрылось при создании несколькими десятилетиями позже, в 1913 г., Нильсом Бором его квантовой теории атома, связавшей спектры и строение атома.

Менделеев обращал особое внимание на характеристичность спектров. «Ни одна черта спектров хорошо исследованных простых тел не совпадает с чертами других простых тел», писал он после общей оценки значения изучения спектральных явлений (4а, стр. 89) (чертами спектров в то время часто называли спектральные линии) и далее указывал пути дальнейших исследований: «Самым интересным вопросом в отношении спектральных исследований должно считать, по моему мнению, открытие законной зависимости между атомным составом и весом светящегося вещества и длиной волн лучей, ему свойственных». После этого Менделеев ссылается на работы Мичерлиха (1864 г.) и Лекок де Буабодрана (1869 г.), «заметивших известное соотношение между изменением состава и спектральных линий», и делает заключение: «Впрочем, эти, как и многие другие стороны спектральных исследований, требуют еще многочисленных и точных наблюдений для того, чтобы привести к ясным выводам».

Менделеев внимательно следил за литературой по спектральным исследованиям и в последующих изданиях «Основ химии» систематически дополнял и изменял раздел, посвященный этим исследованиям. В 3-м издании он значительно расширил таблицу наиболее интенсивных спектральных линий (^{5a}, стр. 756) и подробно рассмотрел, основываясь на работах Лекок де Буабодрана, за два года перед тем открывшего спектральным методом галлий, экспериментальные методы спектральных исследований (он ссылается на книгу Лекок де Буабодрана, вышедшую в 1874 г.: *Lecocq de Boisbaudran, Spectres lumineux*). Менделеев подчеркивает, что важность применения спектров «для открытия элементов в веществах природы» основывается, во-первых, на отличии спектров элементов и, во-вторых, на чувствительности спектрального метода (^{5a}, стр. 761). Подводя итоги рассмотрения вопроса о спектрах соединений, Менделеев подчеркивает, что «...каждому физическому соединению свойствен свой спектр», и делает вывод: «спектральные явления определяются частицами, а не атомами, то есть частицы металла натрия, а не атомы натрия производят тот род колебаний, который выражается в спектре натрия. Где нет свободного металла натрия — нет и его спектра» (^{5a}, стр. 763 *)). Этот вывод Менделеев повторяет и во всех последующих изданиях «Основ химии». В данном издании (а также в 4-м издании ^{5b}) он еще пишет: «Вопрос о связи между спектрами сложных тел и их составом принадлежит к числу тех, над разработкой которых ныне многие трудятся и разрешение которого может иметь большое влияние на многие отрасли физики и химии». И это предсказание Менделеева, как известно, оправдалось. Далее, ссылаясь на работы Локьера, Менделеев указывает, что спектры поглощения паров металлов при низких температурах состоят из широких нерезких полос и приписываются соединениям, а при высоких — состоят из резко очерченных линий, и пишет: «По мере диссоциации, происходящей от возвышения температуры, спектры соединений убавляются в яркости, а резкие, из линий состоящие спектры элементов или их атомов, а не сложных частиц, начинают брать вверх». Таким образом, Менделеев отчетливо представлял разницу между спектрами атомов и спектрами молекул. Здесь идет речь о свободных атомах.

Значительные дополнения и некоторые изменения в раздел о спектральных исследованиях внес Менделеев в 5-е издание «Основ химии» (см. ^{5в}, стр. 406—417). Он еще расширил таблицу наиболее интенсивных спектральных линий и добавил к ней комментарии, привел несколько рисунков спектров поглощения и испускания, часть материала (как и во всей книге) была перенесена в примечания и при этом дополнена, в частности, рассмотрением вопросов смещения спектральных линий (из-за эффекта Допплера). Впервые упоминается о линии гелия и говорится о возможности открытия «простого тела, которому свойствен спектр гелия» (^{5в}, стр. 413). В разделе дается портрет Кирхгофа, которого Менделеев высоко ценил. Кирхгоф незадолго до того умер (в 1887 г.), и Менделеев подчеркивает, что «замечательные успехи всех спектральных исследований ведут начало от исследований Кирхгофа (1859 г.) над отношением между спектрами поглощения и спектрами светящихся, накаливаемых газов» (^{5в}, стр. 411).

В 6-м издании впервые говорится о формуле Бальмера для спектра водорода (^{5г}, стр. 398), а в 7-м издании упоминается также о работах Ридберга, Кайзера и Рунге и других о закономерностях в спектрах схожих

* Здесь идет речь о связанных атомах натрия, входящих в состав молекул (последние Менделеев называл частицами). В последующих изданиях Менделеев уточняет первую фразу: «Каждому сложному телу, не разложившемуся в жару, свойствен свой спектр» (см., например, ^{5б}, стр. 608).

элементов (^{5д}, стр. 413). В этом и в последнем прижизненном, 8-м, издании «Основ химии» (1906 г.) Менделеев повторяет мысль о значении спектральных исследований:

«...Спектры делают видимыми многое не только на отдельных громадных мирах, таких как звезды, но и в безгранично мелких мирах, таких как частицы, и разработка в этой области обещает многое выяснить в области атомов и частиц» (^{5д}, стр. 413, и ^{5е}, стр. 350). Правда, его высказывания становятся более осторожными, что вообще характерно для последнего периода его жизни. В последних изданиях «Основ химии» (начиная с 5-го) уже отсутствуют предположения о том, как именно будет постигнута природа материи (см. приведенную выше цитату из 1-го издания, дополненную в 4-м издании ^{5б}), а говорится осторожнее: «Можно надеяться, что с течением времени спектроскопические исследования уяснят некоторые стороны теоретических (философских) требований химии, но до сих пор все, что сделано в этом отношении, можно считать лишь попытками, еще не приведшими к каким-либо твердым выводам» (^{5в}, стр. 416 *)).

Очень интересны высказывания Менделеева о связи спектроскопии с периодическим законом. Говоря о поисках закономерностей в спектрах, в 7-м и в 8-м изданиях Менделеев делает вывод: «Во всех подобных сопоставлениях виден зачаток понимания связи между атомными весами, химическими аналогиями и положением спектральных линий простых тел, но, по моему мнению, еще не видно точных закономерностей, которые управляют зависимостью указанных предметов, а видно только отражение периодического закона» (^{5д}, стр. 413). А еще до этого Менделеев писал: «...Считаю полезным обратить внимание на то, 1) что понятие о простых телах и элементах во всех отношениях стоит тверже, чем какие то ни было выводы, спектроскопами получаемые; 2) (что) это сравнительно молодое учение о спектрах простых тел есть ничто иное, как плод химического учения о простых телах и 3) что для спектральных явлений, кроме закона Кирхгофа, еще не явилось никаких обобщений, могущих позволить предсказания, тогда как понятие о простых телах уже доросло до этого состояния. Когда же, развиваясь, спектральное учение достигнет до полноты химических учений, тогда, быть может, современные понятия должны будут претерпеть глубокие изменения и усовершенствования. Ныне спектрометрия еще в эпохе накопления фактов, а не обладания ими — за отсутствием законов» (^{5в}, стр. 414). Сбылось и это предсказание Менделеева. Сейчас спектроскопия превратилась в науку со своими твердо установленными закономерностями, основанными на квантовой теории, позволяющую глубоко понять и предсказывать особенности строения атомов и молекул.

Остановимся еще вкратце на взглядах Менделеева о сложности и взаимопревращаемости элементов (подробнее см. ⁶). В данном вопросе в последний период своей жизни Менделеев проявлял особую осторожность. Это относилось прежде всего к конкретным выводам о разложении элементов или превращениях одних элементов в другие. Такие выводы часто делались исследователями мало обоснованно или совсем необоснованно. Так, Менделеев в 5-м издании «Основ химии» (1889 г.) критиковал известного английского астрофизика Локьера за предположение о разложении на Солнце железа на два элемента, сделанное на основе различного поведения двух совокупностей спектральных линий железа (соответствующих, как мы теперь знаем, нейтральным и ионизованным атомам железа

*) В следующих изданиях в конце фразы сказано: «...еще не давшими вполне твердых выводов» (см., например, ^{5е}, стр. 351).

(^{5в}, стр. 414; см. также ^{4б}, стр. 454). В нашем современном понимании превращение нейтрального атома в ион не есть разложение элемента, и Менделеев был, по существу, прав. Позже, в 1898 г., в статье «Золото из серебра» Менделеев критиковал Эмменса, который якобы превратил серебро в золото, и писал: «...Мне лично, как участнику в открытии закона периодичности химических элементов, было бы весьма интересно присутствовать при установке данных для доказательства превращения элементов друг в друга, потому что я тогда мог бы надеяться на то, что причина периодической законности будет открыта и понята. Поэтому, как философ, я с большим вниманием присматриваюсь ко всякой попытке показать сложность химических элементов. Но, как естествоиспытатель, я вижу тщетность всех попыток...» (¹, стр. 448). С большим интересом следил Менделеев за изучением явлений радиоактивности, хотя и не соглашался с доказательствами превращаемости элементов, которые имелись при его жизни и казались ему неубедительными. В принципе же Менделеев надеялся на открытие причин периодичности в будущем. Наряду с его высказываниями по этому вопросу в связи со спектроскопическими исследованиями, которые цитировались выше, можно привести его слова из 1-го издания «Основ химии» (в 1871 г.): «...Рождаются невольно вопросы о том, что же такое выражает самый вес атомов, какая ближайшая причина зависимости свойств от веса, почему малое изменение в весе атомов производит известное периодическое изменение в свойствах, и целый ряд тому подобных вопросов, которых решение даже гипотетическое, по нашему мнению, не под силу еще современной науке. В будущем, когда настанет черед решения и этих вопросов, можно ожидать и теоретического определения самих простых тел, подобно тому, как мы теоретически определяем уже сложные тела...» (¹, стр. 384). Значительно позже, в статье 1898 г. для энциклопедического словаря «Периодическая законность химических элементов» Менделеев выражал надежду, что периодическая законность «может послужить к объяснению природы химических элементов», и далее, в примечании к этой фразе, писал: «...Периодической законностью можно и должно пользоваться, хотя причина и не ясна. Можно надеяться, что со временем она найдется, а пока лучше прилагать усилия к разработке предмета, так как от этого косвенно возрастает вся совокупность познания об элементах, для чего периодическая законность уже и доныне сделала немало...» (¹, стр. 258).

Причины периодичности были раскрыты скорее, чем предполагал Менделеев, — во втором десятилетии XX века, а само объяснение было найдено по конкретному пути, отличному от пути, который намечал Менделеев в одной из последних своих работ, написанной в 1902 г., «Попытка химического понимания мирового эфира» (¹, стр. 470—517). Однако общие предвидения великого ученого, впервые высказанные им еще сто лет назад, сразу после открытия периодического закона, и основанные на глубоком понимании свойств вещества и на правильной оценке значения сделанного им открытия периодичности этих свойств, оправдались полностью. Весьма существенно, что Менделеев исходил из динамических представлений о строении вещества и о ходе химических процессов. Это положение было им особенно четко сформулировано в Лондонском чтении 1889 г. «Попытка приложения к химии одного из начал естественной философии Ньютона». Подчеркивая сходство атомов как «индивидуумов невидимого мира» с планетами, их спутниками и кометами, и частиц (т. е. молекул) с такими системами, как солнечная или как системы двойных звезд, Менделеев писал: «...С тех пор, как узнали неразрушаемость простых тел, химические превращения нельзя иначе понимать, как в виде перемещений и движений, а произведение при помощи их гальва-

нического тока, света, тепла, давления или паровой силы наглядно убеждает в том, что акт химического воздействия неизбежно сопряжен с громадным невидимым перемещением, ведущим свое начало от движения атомов в частицах» (¹, стр. 530). И хотя современные представления о движениях в микромире, подчиняющихся законам квантовой механики, отличаются от представлений классической ньютоновской механики, на которые опирался Менделеев, сама идея о том, что атомы и молекулы являются динамическими системами, была, несомненно, правильной и прогрессивной.

Рассмотрим теперь основные физические идеи, которые позволили объяснить периодический закон и развитие которых связано в первую очередь с именами Эрнеста Резерфорда и Нильса Бора. Этих выдающихся ученых, наряду с Альбертом Эйнштейном, можно с полным правом назвать великими физиками XX века. Хотя ряд других выдающихся физиков и химиков внес крупный вклад в истолкование периодического закона, именно Резерфорду и особенно Бору, несомненно, принадлежит решающая роль в раскрытии причин периодичности.

В 1911 г., т. е. через четыре года после смерти Менделеева, Резерфорд опубликовал свою знаменитую работу ⁷, в которой пришел, на основе опытов по рассеянию α -частиц и анализа их результатов, к модели строения атома, получившей его имя и подтвержденной всем последующим развитием физики микроскопических явлений. Согласно Резерфорду атом состоит из центрального положительно заряженного *атомного ядра* малых размеров, в котором сосредоточена основная масса атома, и окружающих его отрицательно заряженных *электронов*, масса которых мала по сравнению с массой ядра. Заряд ядра равен $+Ne$, и оно удерживает N электронов с общим зарядом $-Ne$ (e — абсолютная величина заряда электрона). Целое число N (которое сейчас принято обозначать через Z , в отличие от первоначального обозначения Резерфорда и Бора буквой N) для атома водорода равно, по Резерфорду, 1, для атома гелия 2, а для тяжелых атомов — примерно половине атомного веса A .

Модель атома Резерфорда уже содержала в себе подход к объяснению периодического закона. Целое число Z , дающее величину заряда ядра в единицах e , оказалось тем числом, которое определяет *место элемента* в периодической системе. Оно вскоре получило название *атомного* или *порядкового номера*. А периодичность элементов оказалась обусловленной свойствами электронной системы, окружающей ядро.

Следствия из модели атома Резерфорда были наиболее отчетливо и раньше всего осознаны уже в 1912 г., в Манчестерской лаборатории Резерфорда, и особую роль в этом сыграл Бор, который приехал в Манчестер весной 1912 г. для работы в этой лаборатории под руководством Резерфорда. В своих воспоминаниях о Резерфорде ⁸ Бор пишет об этом периоде: «...Довольно быстро я оказался полностью захваченным общими теоретическими соображениями, которые следовали из новой модели атома, в особенности теми возможностями, которые открывались этой моделью для отчетливого разделения физических и химических свойств материи на те, которые непосредственно определялись самим атомным ядром, и те, которые существенно зависели от распределения электронов, связанных с ядром, но находящихся на расстояниях, весьма больших по сравнению с ядерными размерами. Если объяснение радиоактивного распада следовало искать в особенностях строения ядра, то было очевидно также, что обычные физические и химические характеристики элементов отражают свойства окружающих ядро электронных систем. С самого начала было ясно, что благодаря большой массе ядра и его малой протяженности в пространстве сравнительно с размерами всего атома строение

электронной системы должно зависеть почти исключительно от полного электрического заряда ядра. Такие рассуждения сразу наводили на мысль о том, что вся совокупность физических и химических свойств каждого элемента может определяться одним целым числом; теперь всем известно, что это число является атомным номером, выражающим заряд ядра в виде целого кратного элементарного электрического заряда» (⁸, стр. 217). Далее Бор отмечает, что его поддержал Георг Хевеши, «который выделялся среди всей манчестерской группы своими необыкновенно широкими познаниями в химии» *), и пишет, что когда он узнал от Хевеши, что «общее число уже обнаруженных стабильных и неустойчивых элементов *превышает число мест в знаменитой таблице Менделеева*» (курсив мой.— М. Е.), то ему «пришло в голову, что те неразличимые химические вещества, на существование которых недавно обратил внимание Содди и которые были позже названы им «изотопами», обладают одним и тем же зарядом ядра, а отличаются лишь массой и особенностями строения ядра. Отсюда непосредственно вытекало, что при радиоактивном распаде элемента, совершенно независимо от каких-либо изменений его атомного веса, происходит его смещение в таблице Менделеева на два номера влево или на один номер вправо, в соответствии с уменьшением или с увеличением заряда ядра, сопровождающим испускание α - или β -лучей». Таким образом, Бор уже отчетливо представлял, что атомный номер определяет место элемента в периодической системе, понимал, что такое изотопы, и знал, в чем сущность закона радиоактивного смещения. Этот закон был затем сформулирован в конце 1912 г. Расселом, работавшим в лаборатории Резерфорда, и, независимо, в «полностью завершенной форме» (⁸, стр. 218), в начале 1913 г. Содди в Глазго и Фаянсом в Карлсруэ. Одновременное открытие закона, подготовленное всем развитием исследований по радиоактивности, несколькими учеными независимо было вполне естественным. Существенно, однако, что глубже всего связь этого закона с основными особенностями модели атома Резерфорда была понята Бором. Таким же образом обстояло дело и с представлением о порядковом номере, которое было в 1913 г. независимо введено Ван-ден-Бруком в Амстердаме ⁹. «Для тех, кто работал в то время в Манчестере,— пишет Дарвин¹⁰ (речь идет о 1911—1912 гг.),—«работы по рассеянию на ядрах сделали идею об атомном номере вполне убедительной; она была полностью признана, хотя фактически принцип атомного номера был предложен в литературе несколько позже» (здесь Дарвин ссылается как раз на Ван-ден-Брука). Резерфорд прямо пишет: «Мысль о том, что заряд ядра может быть порядковым числом или атомным номером, была впервые высказана и использована Бором в его теории спектров. По странной оплошности Бор сам приписал эту мысль Ван-ден-Бруку, который позднее развил ее, широко распространив на все элементы вообще» ¹¹.

Однако если мысли о заряде ядра как порядковом номере, о том, что изотопы соответствуют одному и тому же порядковому номеру, о законе радиоактивного смещения были естественным и непосредственным следствием модели атома Резерфорда, по существу, содержались в ней в скрытом виде, то гораздо труднее было объяснить свойства электронной системы и периодичность этих свойств в зависимости от числа электронов Z (однозначно определяемого зарядом ядра). При этом основная трудность заключалась в том, что модель атома Резерфорда противоречила всем представлениям классической физики, согласно которой эта модель должна была

*) Г. Хевеши впоследствии работал в Копенгагене (в 1920—1926 гг. и в 1934—1943 гг.) в Боровском Институте теоретической физики и открыл там в 1923 г., совместно с Костером, предсказанный Бором элемент с $Z = 72$, который был назван гафнием (в честь Копенгагена — Гафнии).

быть неустойчивой. «С самого начала было очевидно,—пишет Бор,—что если принять Резерфордскую модель атома, характерная устойчивость атомных систем никакими способами не может быть согласована с классическими принципами механики и электродинамики. Действительно, согласно механике Ньютона никакая статическая система точечных зарядов не может находиться в устойчивом равновесии, а любое движение электронов вокруг ядра, согласно электродинамике Максвелла, связано с диссипацией энергии через излучение; диссипация энергии в свою очередь ведет к постоянному уменьшению размеров системы; в конце концов это приводит к тесному сближению ядра и электронов внутри области, размеры которой значительно меньше, чем размеры атома»⁽⁸⁾, стр. 218). Следует подчеркнуть, что Резерфорд отчетливо понимал возникающие трудности, но, убедившись в обоснованности своей модели атома, не побоялся опубликовать свои результаты.

Выход из создавшегося положения был найден Бором¹². Этот выход состоял в применении *квантовых представлений*, впервые введенных Планком и развитых Эйнштейном,— в применении содержащихся в них идей о дискретности энергии и дискретности процессов испускания и поглощения света. Бор пишет: «В самом начале моего пребывания в Манчестере весной 1912 г. я пришел к убеждению, что электронное строение атома Резерфорда управляется с помощью кванта действия»⁽⁸⁾, стр. 219). Бор пробыл в Манчестере до лета 1912 г., когда он вернулся в Копенгаген, где продолжал усилия «выяснить роль кванта действия в электронном строении атома Резерфорда»⁽⁸⁾, стр. 220) и регулярно переписывался с Резерфордом. «После многочисленных попыток использовать квантовые идеи в более строгой форме»,—пишет там же Бор,—«ранней весной 1913 г. мне пришло в голову, что ключом к решению проблемы атомной устойчивости, непосредственно приложимым к атому Резерфорда, являются изумительно простые законы, определяющие оптический спектр элементов». К этому времени закономерности, обнаруженные в атомных спектрах Бальмером, Ридбергом, Кайзером и Рунге и другими исследователями (те самые закономерности, о которых писал еще Менделеев в последних изданиях «Основ химии» и для которых не были известны лежащие в их основе «точные законности»; см. выше, стр. 8), были обобщены Ритцем в «комбинационном принципе»¹³. Согласно этому принципу волновые числа $\nu' = 1/\lambda$ (равные частотам света ν , деленным на скорость света c , $\nu' = \nu/c$), где λ — длины волн для различных спектральных линий данного элемента, могут быть с исключительной точностью представлены в виде разностей

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

где T_k и T_i — какие-то два члена из совокупности *спектральных термов* $T_1, T_2, T_3, \dots$, характерных для данного элемента и в простейших случаях являющихся функциями целых чисел. «Этот фундаментальный комбинационный закон,— подчеркивает Бор,— со всей очевидностью отрицал обычную механическую интерпретацию движения... Что касается Резерфордского атома, то для него мы не могли даже ожидать линейчатый спектр, поскольку согласно классической электродинамике частота излучения, возникающего при движении электрона, должна была бы по мере потери энергии непрерывно меняться. Поэтому было совершенно естественно попытаться в качестве основы для объяснения спектра взять непосредственно комбинационный закон»⁽⁸⁾, стр. 220—221).

В соответствии с идеей Эйнштейна о существовании световых квантов, или фотонов, с энергией $h\nu$, где h — постоянная Планка, Бор предположил, что испускание и поглощение света определенной частоты $\nu = c\nu'$

представляет *индивидуальный процесс*, при котором испускается или поглощается, согласно соотношению

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

такой квант. Величины $-hcT_k$ и $-hcT_i$ Бор интерпретировал как энергии атома E_k и E_i в устойчивых состояниях и из *дискретности* частот ν заключил, что энергии этих состояний также дискретны. Таким образом, он пришел к своим знаменитым постулатам о существовании устойчивых состояний атома — *стационарных состояний* — с дискретными значениями энергии $E_1, E_2, E_3, \dots$ ($E_1 < E_2 < E_3 < \dots$) и о *квантовых переходах* между ними, связанных с испусканием и поглощением (в индивидуальных процессах) световых квантов согласно соотношению (условию частот)

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

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

Бор прежде всего рассмотрел атом водорода как простейшую систему, состоящую из ядра с зарядом $+e$ и одного электрона с зарядом $-e$, что обуславливает «исключительное положение водорода среди элементов» (2, стр. 18). В этом случае значения термов с очень большой точностью даются формулой $T = R/n^2$, где n — целое число ($n = 1, 2, 3, \dots$), а R — постоянная Ридберга, и сразу получается, что энергии стационарных состояний равны

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

Величины hcR/n^2 дают энергии связи электрона в атоме. Как пишет Бор, «указанная интерпретация ведет к последовательности уменьшающихся значений энергии связи электрона в атоме водорода, указывая на скачкообразный процесс, с помощью которого электрон, находящийся вначале на достаточном удалении от ядра, приходит путем ряда переходов, связанных с излучением, к стационарным состояниям со все возрастающей энергией связи, характеризуемой все меньшими и меньшими значениями n ; в конце концов он оказывается в основном состоянии, характеризуемом значением $n = 1$ » (8, стр. 224).

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

Бор показал, что правильные значения (4) энергий стационарных состояний могут быть получены, если предположить, что в простейшем случае движения по круговым орбитам момент количества движения электрона вокруг ядра $M = mva$ (где m — масса электрона, а v — его

скорость на круговой орбите радиуса a) равен целому кратному величины $h/2\pi$ *):

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

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

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

Как тогда же показал Бор, условие (5) может быть получено из требования, чтобы в предельном случае больших значений квантовых чисел n частота переходов между соседними стационарными состояниями E_n и E_{n+1} совпадала с частотой обращения электрона на n -й круговой орбите. Это требование представляло первоначальную форму принципа соответствия, согласно которому результаты квантовой теории должны в предельном случае переходить в результаты классической теории и который был развит Бором в последующих работах (см., например, ², стр. 34, и далее; статья вторая, 1920 г.).

Теоретически вычисленное Бором по формуле (6) значение постоянной Ридберга, исходя из известных значений постоянных m , e и h , оказалось совпадающим (в пределах точности определения этих постоянных) с опытным ее значением, полученным из спектральных данных. Это явилось крупнейшим успехом теории Бора, о котором Дарвин справедливо писал: «В науке мало таких случаев, чтобы создавалась теория, с помощью которой можно было получить определенное число — постоянную Ридберга в нашем случае, — только из известных величин, не привлекая на помощь никакой дополнительной постоянной» (¹⁰, стр. 17).

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

$$\nu' = R(n_k^{-2} - n_i^{-2}), \quad (7)$$

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

$$E_n = -hcRZ^2/n^2 = -hcR/(nZ^{-1})^2 = -hcR/n^{*2}, \quad (8)$$

что приводит для иона He^+ к эффективным полуцелым квантовым числам $n^* = n/2$ **).

Следует специально подчеркнуть, что, применяя модельные представления о движении электрона в атоме по законам классической механики и накладывая на это движение дополнительные условия квантования в виде (5), Бор отчетливо понимал ограниченность классических представлений и необходимость поисков новых, еще не известных принципов

*) До Бора квантование момента количества движения рассматривалось Дж. Никольсоном ¹⁴, который, однако, полагал, что частота испускаемого света равна частоте механического движения.

**) При этом постоянная Ридберга в (8) оказывается, если учесть движение ядра, несколько отличной от постоянной Ридберга в (4), как и получается экспериментально, что явилось особенно эффектным и убедительным подтверждением правильности теории Бора.

построения последовательной теории. «Если мы желаем вообще составить наглядное представление о стационарных состояниях, — говорил он уже тогда, в 1913 г., — у нас нет других средств, *по крайней мере сейчас* (курсив мой. — М. Е.), кроме обычной механики» (², стр. 22). А в конце того же доклада Бор сказал: «Прежде чем закончить, я хотел бы лишь выразить надежду, что выражался настолько ясно, что вы поняли, как резко противоречат изложенные соображения поразительно гармоничному кругу представлений, которые по справедливости называли классической электродинамикой. С другой стороны, я старался, чтобы у вас сложилось впечатление, что именно подчеркиванием указанного противоречия, быть может, удастся со временем внести некоторую связанность в новые представления» (², стр. 29).

Успехи квантовой теории Бора в применении к атому водорода и иону гелия открыли путь для построения теории строения более сложных систем — атомов и ионов со многими электронами. Вместе с тем они оказали значительное влияние и на постановку важных экспериментальных исследований, среди которых особое место занимают знаменитые опыты сотрудника Резерфорда Генри Мозли по изучению рентгеновских спектров испускания элементов — так называемых характеристических лучей, выполненные им во второй половине 1913 г. и в первой половине 1914 г. (как известно, во второй половине 1914 г., после начала первой мировой войны, Мозли был мобилизован, а в августе 1915 г. убит в возрасте 27 лет). Резерфорд охарактеризовал следующим образом разработку проблемы о строении атома в его лаборатории в период 1912—1913 г. перед началом этих опытов: «Существовала твердая уверенность в общей правильности ядерной теории атома и было общепризнано, что свойства атома определяются целым числом, которое представляет число единиц положительного заряда ядра. Казалось также вероятным, что заряд ядра может соответствовать порядковому числу элемента. Было замечено, что число и движение наружных электронов зависят от заряда ядра, и Бором была произведена первая попытка найти объяснение спектра более легких атомов на основании квантовой теории и, таким образом, пролить свет на распределение и движение наружных электронов. Бор указал также, что должно быть резкое различие между свойствами, зависящими от ядра, и свойствами, связанными с расположенными снаружи электронами. Так, например, стало совершенно ясно, что главные радиоактивные свойства должны быть приписаны самому ядру, а спектры обыкновенного света и рентгеновских лучей обусловлены возмущениями движения электронов» (¹¹, стр. 844). В июне 1913 г. Бор посетил Манчестер, и он об этом вспоминает так: «... Я обменивался мнениями с Дарвином и Мозли по вопросу о том, что правильное последовательное расположение элементов должно происходить согласно их атомному номеру, и впервые услышал тогда от Мозли, что он намерен выяснить этот вопрос систематическими измерениями высокочастотных спектров (т. е. рентгеновских спектров. — М. Е.) элементов методом Лауэ — Брэгга» (⁸, стр. 226). Об этом же пишет Ив в своей биографии Резерфорда. Ив вспоминает, что Мозли рассказал ему о своем новом многообещающем эксперименте и на вопрос о предмете этого эксперимента ответил, что он «предполагает бомбардировать последовательные элементы в периодической системе катодными лучами так, чтобы возбудить их естественные рентгеновские лучи, которые затем будут отражаться от кристаллов с целью определения их частот» (¹⁵, стр. 234).

В результате своих опытов Мозли установил простой закон ¹⁶ (получивший его имя), что для последовательных элементов частоты ν аналогичных рентгеновских спектральных линий возрастают пропорционально $(Z - b)^2$, где Z — порядковый номер элемента, а b — постоянная для

линий данного типа; иначе говоря, $\sqrt{v}$ пропорционален $Z - b$ и графически зависимости $\sqrt{v}$ от $Z - b$ выражаются прямыми (так называемые диаграммы Мозли). На основании закона Мозли можно было однозначно приписать порядковый номер любому элементу. Как подчеркивает Бор, «этот закон сразу же дал не только убедительное доказательство в пользу атомной модели Резерфорда, но вместе с тем обнаружил потрясающую интуицию Менделеева, который в определенных местах своей таблицы отошел от правильной последовательности возрастания атомных весов»⁽⁸⁾, стр. 226). А Резерфорд оценивает закон Мозли следующим образом: «... Для всех элементов было найдено крайне простое соотношение, согласно коему их свойства определяются целым числом, которое указывает порядок элемента в периодической системе и в то же время число единиц положительного заряда ядра. Это открытие Мозли составляет эпоху в истории наших знаний об элементах; оно раз навсегда закрепляет правильный порядок элементов (в точности тот, который был установлен Менделеевым! — М. Е.) и показывает, что только существование 92 элементов и возможно, начиная от водорода (1) и до самого тяжелого элемента — урана (92)»⁽¹¹⁾, стр. 846).

Наряду с нахождением однозначной и притом монотонной связи между порядковым номером элемента и его рентгеновским спектром, исследования Мозли имели большое значение для изучения электронного строения атома. «Что касается проблемы электронной конфигурации атома, то и для нее работа Мозли послужила началом существенного прогресса. Конечно, преобладание во внутренних частях атома притяжения, обусловленного ядром и действующего на отдельные электроны, над их взаимным отталкиванием дает основу для понимания бросающегося в глаза сходства между спектром Мозли и ожидаемым спектром системы, состоящей из отдельного электрона, связанного с «голым» ядром. Более подробное сравнение дает новую информацию, касающуюся оболочечной структуры электронного строения атомов»⁽⁸⁾, стр. 227). Отметим, что Мозли в своих исследованиях уже опирался на теорию Бора, горячим сторонником которой он являлся. В то время большинство ученых еще не верили в ее правильность, и Мозли в самом начале 1914 г. писал Резерфорду в Манчестер из Оксфорда (куда он перед тем приехал и где продолжал свои исследования): «Здесь никто не интересуется строением атома. Я был бы рад сделать что-нибудь, чтобы ударить по головам тех, кто поддерживает очень распространенное мнение, будто работа Бора представляет лишь жонглирование числами до тех пор, пока не получится согласия. Сам я убежден, что то, что названо мною «*h*»-гипотезой, правильно, т. е. можно построить атомы с помощью *e*, *m* и *h*, без чего-либо другого»⁽¹⁵⁾, стр. 236) («*h*»-гипотезой Мозли называл квантовую теорию).

Объяснение возникновения рентгеновских спектров испускания (а также рентгеновских спектров поглощения, являющихся непрерывными и имеющими резкую длинноволновую границу — *край поглощения*) было дано в 1914 г. Вальтером Косселем¹⁷, исходя из представления об электронных оболочках атома, образующих последовательные слои вокруг ядра, начиная с самого внутреннего.

Само представление о том, что электроны в атоме разделяются на группы и что это обуславливает периодичность свойств элементов, было введено еще в 1904 г. Джозефом Джоном Томсоном на основе его модели атома, состоящего из объемно распределенного сферического положительного электрического заряда, внутри которого расположены отрицательно заряженные электроны. Томсон рассмотрел¹⁸ различные конфигурации электронов, состоящие из концентрических колец, в каждом из которых находится определенное число электронов, и показал, что имеются

устойчивые конфигурации с возрастающим числом электронов в последовательных кольцах. Это позволило ему объяснить ход положительной и отрицательной валентностей для последовательных элементов отдачи и присоединением соответствующего числа электронов внешнего кольца. Бор впоследствии писал (в 1922 г.): «Со времени знаменитой попытки Дж. Дж. Томсона истолковать периодическую систему на основании исследования устойчивости различных мыслимых электронных конфигураций, такая идея о разделении электронов в атоме на группы сделалась исходным пунктом и всех последующих более детальных представлений. Предположение Томсона о распределении положительного заряда в атоме оказалось несовместимым с опытными результатами, полученными путем изучения радиоактивных веществ. Тем не менее, благодаря многим содержащимся в ней мыслям, его работа оказала большое влияние на дальнейшее развитие атомной теории» (², стр. 86); уже в первых работах по квантовой теории атома Бор сделал определенные предположения о распределении электронов в атоме вокруг ядра (он рассматривал, так же как и Томсон, распределение электронов по кольцам, предполагая, что они образуют на круговых орбитах правильные плоские многоугольники), однако еще не было достаточно данных для детального объяснения периодических свойств элементов. Такие данные были получены на основе изучения и интерпретации спектров атомов, как рентгеновских, так и (в особенности) оптических. Это позволило Бору в 1914—1922 гг. дать физическое истолкование периодического закона на основе представления о последовательном связывании электронов ядром с образованием электронных оболочек, заполняемых определенными числами электронов (², стр. 76—147).

Рассмотрим подробнее важнейшие результаты, касающиеся строения атома и его свойств, которые были получены в период с 1914 по 1921 г. и легли в основу работ Бора по истолкованию периодической системы.

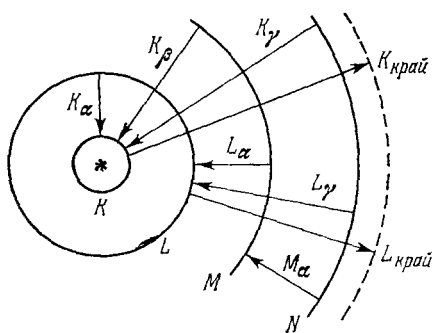


Рис. 1. Схема квантовых переходов по Косселю.

Это был период весьма быстрого развития исследований строения атома и дальнейшей разработки его квантовой теории, исходя из основополагающих исследований Резерфорда, Бора и Мозли, явившихся мощным стимулом такого развития. Прежде всего мы остановимся на уже упомянутых выше работах Косселя о рентгеновских спектрах и на его же работе по теории гетерополярной химической связи ¹⁹.

Согласно Косселю для возникновения рентгеновских спектров испускания необходимо удаление электрона из одного из заполненных внутренних

колец за пределы атома (или на его периферию на свободную орбиту). На освобождающееся место может перейти электрон из более внешнего кольца, что приводит к испусканию кванта рентгеновского излучения согласно соотношению (3). Удаление электрона за пределы атома, т. е. ионизация атома, возможно как путем электронного удара, так и благодаря поглощению кванта рентгеновского излучения с энергией $h\nu > W$, где W — энергия ионизации атома, что объясняет наличие краев поглощения. Обозначая последовательные электронные кольца через $K, L, M, \dots$, мы получаем схему квантовых переходов, изображенную на рис. 1 (²⁰, стр. 157). Важным следствием этой схемы являются комбинационные

соотношения для рентгеновских линий

$$\nu_{K\beta} - \nu_{K\alpha} = \nu_{L\alpha}, \quad \nu_{K\gamma} - \nu_{K\beta} = \nu_{L\gamma} - \nu_{L\alpha} = \nu_{M\alpha}, \dots, \quad (9)$$

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

В статье 1916 г. «Об образовании молекул как вопросе строения атома» Коссель исходил, с одной стороны, из общих представлений о разделении электронов в атоме на внутренние, более прочно связанные в заполненных оболочках и не участвующие в химических взаимодействиях, и внешние, связанные менее прочно и обуславливающие валентность и оптические спектры, и, с другой стороны, — из периодического закона, причем основывался на характеристике места элемента в периодической системе при помощи порядкового номера, равного числу единиц положительного заряда и полному числу электронов в атоме. В соответствии с ходом положительной и отрицательной максимальной валентности для последовательных элементов коротких периодов, Коссель рассматривает заполнение внешней электронной оболочки восемью электронами, начиная с одного электрона у атомов щелочных металлов. Ограничиваясь неорганическими соединениями, он объясняет гетерополярные химические связи переходом электронов от электроположительных атомов к электроотрицательным с образованием особо устойчивых электронных конфигураций типа конфигураций атомов инертных газов. Следует специально отметить, что Коссель приводит периодическую систему (рис. 2) по Менделееву в короткой форме с указанием форм соединений по отношению к кислороду и к водороду «для первой проверки этих предположений и обобщения на экспериментальные результаты» (19, стр. 246) и что в этой таблице впервые правильно указаны порядковые номера всех известных тогда элементов от водорода до урана *). Коссель приводит также для первых 25 элементов схему заполнения оболочек (рис. 3); в скобках — числа электронов в кольцах, для внешнего кольца эти числа подчеркнуты и дают положительную валентность. Эта схема соответствует характеристике групп электронов при помощи одного квантового числа n , принимающего для рассматриваемых элементов значения 1, 2, 3, 4. Мы будем говорить о таких группах электронов как об «электронных слоях».

Вопросы химической связи на основе представлений о строении атома были независимо рассмотрены Джилбертом Льюисом в статье «Атом и молекула», опубликованной тоже в 1916 г. ²¹ Льюис, в отличие от Коссееля, исходившего из модели атома Резерфорда и общих положений теории Бора, основывается на статической модели атома, состоящего из положительно заряженного остова (kernel) и внешней оболочки, содержащей от 1 до 8 электронов и обуславливающей химические свойства элемента. Для внешней оболочки он предполагает пространственное расположение электронов в вершинах куба и наибольшую устойчивость заполненной оболочки, содержащей восемь электронов и соответствующей атомам инертных газов. Одновременно предполагается, что вообще атомы имеют тенденцию содержать четное число электронов во внешней оболочке. Это положение о большей устойчивости конфигураций с четным числом электронов Льюис применяет и к молекулам. Он различает четные и нечетные атомы и молекулы и подчеркивает, что для подавляющего числа химических соединений имеется четное число электронов во внешних оболочках соединяющихся атомов, а немногочисленные соединения с нечетным числом

*) Ван-ден-Брук ⁹ еще предполагал, что $Z = A/2$ и правильно указал в приводимой им таблице значения Z только для первых девяти элементов.

электронов обладают высокой реакционной способностью и стремятся образовать соединения с четным числом электронов. Как известно, эти

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

Рис. 2. Периодическая система по Менделееву, приведенная Косселем¹⁹.

закономерности получили свое объяснение лишь впоследствии, на основе принципа Паули. Весьма важным явились и представления Льюиса

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

Рис. 3. Схема Косселя заполнения электронных колец для первых 25 элементов.

о том, что гетерополярная связь и гомеополярная связь представляют предельные случаи, между которыми имеется непрерывный переход. Чисто гомеополярную связь Льюис рассматривал как образованную парами

электронов, расположенными между соответствующими атомами — одной парой в случае простой связи, двумя парами в случае двойной и тремя парами в случае тройной. Он ввел для этих случаев обозначения связей при помощи двух, четырех и шести точек (например, $\text{H} : \text{H}$ для молекулы водорода, $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$ для молекулы кислорода и $\text{H}:\text{C}:::\text{C}:\text{H}$ для молекулы ацетилен; точки, расположенные не между символами атомов, указывают электроны, не участвующие в образовании связей). Следует отметить, что Льюис, хотя и писал о теории Бора как о «наиболее интересной и стимулирующей» из планетарных теорий строения атома, не соглашался с представлением о стационарных состояниях и думал, что можно объяснить излучение атома водорода, предполагая, что электрон может находиться в атоме в различных равновесных положениях со своими частотами колебаний (²¹, стр. 773).

Представления Льюиса получили дальнейшее развитие в работе Ирвина Лэнгмюра 1919 г. «Расположение электронов в атомах и молекулах» ²². Лэнгмюр также исходил из статической модели атома. Он предположил, что электроны образуют концентрические сферические оболочки одинаковой толщины, состоящие из ячеек, каждая из которых заполняется двумя электронами (за исключением первой оболочки, состоящей всего из двух ячеек, заполняемых одним электроном каждая). Следуя Ридбергу ²³, Лэнгмюр выбрал числа заполнения оболочек, определяемые рядом

$$Z = 2(1 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + 4^2 + \dots), \quad (40)$$

что дает 2, 8, 8, 18, 18, 32, ..., в согласии с числом элементов в периодах системы Менделеева (эти оболочки он обозначал как I, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, ..., предполагая, что радиусы оболочек I, II, III, IV находятся в отношении 1 : 2 : 3 : 4). Как и Льюис, Лэнгмюр рассматривал как особо устойчивые пространственные конфигурации, состоящие из восьми электронов, расположенных в вершинах куба (или деформированного куба). Лэнгмюру удалось объяснить химические свойства не только элементов, образующих короткие периоды, которыми в основном ограничивались Коссель и Льюис, но и остальных элементов. Однако и у Лэнгмюра разделение электронов на группы соответствовало заполнению слоев со значениями квантового числа n от 1 до 6 и еще отсутствовало дальнейшее подразделение этих слоев. Нужно подчеркнуть, что Лэнгмюр иначе оценивал теорию Бора, чем Льюис, и писал, что «вероятно, можно будет согласовать обе теории ..., стационарные состояния Бора весьма схожи с ячейками, постулированными в данной теории. Ряды чисел 1, 1/4, 1/9, 1/25 появляются в значительной степени одинаково в обеих теориях» (²², стр. 931). Конечно, следует учитывать, что это писалось уже не в 1916, а в 1919 г., и за три года успехи теории Бора привели к ее широкому признанию.

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

Согласно теории Бора для круговых орбит в атоме водорода и в водородоподобных ионах (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д.) квантовое число n , которое было потом названо Бором главным квантовым числом, определяет как энергию (по формуле (8)), так и момент количества движения (по формуле (5)). Наряду с круговыми орбитами при движении электрона вокруг ядра под действием кулоновской силы по законам классической механики возможны и эллиптические орбиты, что Бор учитывал уже в первых своих

работах 1913 г. (см., например, ², стр. 19). Однако квантовая теория эллиптических орбит была дана несколько позже, в 1915—1916 гг., Арнольдом Зоммерфельдом ²⁴, исходя из общей формулировки условий квантования. Для механической системы с N степенями свободы, описываемой координатами q_i и сопряженными с ними импульсами p_i , эти условия имеют вид

$$\int p_i dq_i = n_i h \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (11)$$

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

$$\int p_r dr = n_r h \quad (n_r = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (12)$$

и

$$\int p_\varphi d\varphi = k h \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \quad (13)$$

где n_r — *радиальное*, а k — *азимутальное* квантовое число. Импульс p_φ , сопряженный с углом φ , является постоянным и представляет собой орбитальный момент количества движения ($p_\varphi = M$). Поэтому условие (13) сводится к условию

$$M = k h / 2\pi \quad (k = 1, 2, 3, \dots), \quad (14)$$

совпадающему для круговых орбит ($k = n$) с условием Бора (5) (Зоммерфельд первоначально даже обозначал азимутальное квантовое число через n и лишь затем обозначение n было сохранено только для главного квантового числа). Энергия атома по-прежнему определяется формулой (4) (или (8) в случае водородоподобных ионов), где главное квантовое число

$$n = k + n_r \quad (15)$$

определяет величину a_n большой полуоси эллипса (возрастающую пропорционально n^2), а азимутальное квантовое число k , принимающее (при заданном значении n) n значений $k = 1, 2, 3, \dots, n$, определяет величину b_n малой полуоси (и, следовательно, эксцентриситет эллипса), причем $b_n/a_n = k/n$. Весьма существенно, что при заданном значении n момент количества движения M принимает n значений, соответствующих n различным состояниям электрона с той же энергией E_n . По современной терминологии имеет место вырождение уровня энергии. Сам термин «вырождение» в применении к квантовым системам был введен Шварцшильдом в 1916 г. ²⁵ и затем использован Зоммерфельдом (²⁰, стр. 500). Как известно, вырождение состояний атома водорода и водородоподобных ионов по значениям орбитального момента, характерное для электрона, движущегося в кулоновском электрическом поле ядра, получается и согласно квантовой механике, если не учитывать зависимость массы от скорости по теории относительности, т. е. не учитывать релятивистские эффекты (к которым относится и спин электрона; о последнем см. ниже), причем азимутальное квантовое число k заменяется азимутальным квантовым числом

$$l = k - 1 \quad (l = 0, 1, 2, \dots, n - 1), \quad (15')$$

определяющим значения орбитального момента по формуле

$$M^2 = l(l+1)h^2/4\pi^2, \quad \text{т. е.} \quad M = \sqrt{l(l+1)}h/2\pi, \quad (16)$$

что при $l \gg 1$ совпадает с (14).

Наряду с квантованием двумерного движения электрона в плоскости Зоммерфельд рассмотрел также трехмерный случай и ввел пространственное квантование. При этом к двум условиям квантования (12) и (13) присоединяется третье условие,

$$\int p_\psi d\psi = mh, \quad (17)$$

для угла ψ (рис. 4) в «экваториальной» плоскости, перпендикулярной к некоторому выделенному направлению z , составляющему угол α с перпендикуляром к плоскости орбиты электрона. Угол α определяет наклон орбиты по отношению к экваториальной плоскости. Условие (17) сводится к условию квантования

$$M_z = mh/2\pi \quad (18)$$

проекции M_z орбитального момента количества движения электрона M на выделенное направление z ($p_\psi = M_z$), где m — «экваториальное» квантовое число (получившее впоследствии название магнитного, так как оно характеризует уровни энергии во внешнем магнитном поле, направленном по оси z), принимающее $2k+1$ значение от k до $-k$ ($m = k, k-1, \dots, -k$) и определяющее наглядным образом наклон орбиты по формуле

$$\cos \alpha = M_z/M = p_\psi/p_\phi = m/k. \quad (19)$$

Зоммерфельд сразу же указал на возможные физические применения пространственного квантования при рассмотрении расщепления спектральных линий во внешнем поле, а несколько позже писал: «Это пространственное квантование, несомненно, относится к поразительнейшим результатам квантовой теории. По простоте вывода и результатов оно выглядит почти как колдовство» (²⁰, стр. 415). При отсутствии внешнего поля энергия атома не зависит от m и пространственное квантование приводит к появлению при заданных n и k дополнительного вырождения кратности $g = 2k+1$, которое может быть устранено (снято) внешним магнитным полем. Однако в действительности кратность вырождения оказывается равной $2(2k+1) = 2(2l+1)$, где множитель 2 появляется за счет спина, для которого возможны две ориентации, а $2l+1$ вместо $2k+1$ соответствует замене k на $l = k+1/2$. До введения l приходилось предполагать, что возможны не все ориентации момента M (²⁰, стр. 415).

Весьма важным было рассмотрение Зоммерфельдом, на основе теории относительности, тонкой структуры спектральных линий атома водорода и водородоподобных атомов. Следуя Бору, который предложил объяснить тонкую структуру линий водорода релятивистским эффектом ²⁶ (порядка $(v/c)^2$, где v — скорость электрона на орбите), Зоммерфельд рассчитал релятивистскую поправку к энергиям (8) стационарных

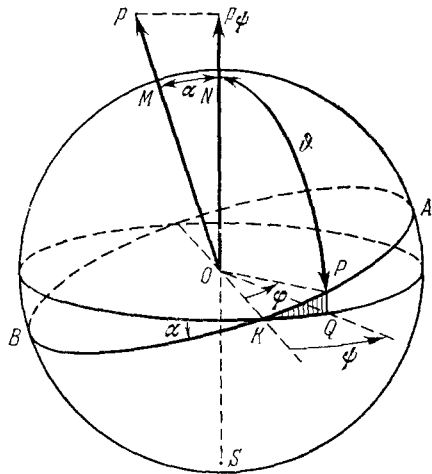


Рис. 4. Условие квантования для угла ψ из статьи Зоммерфельда (^{24a}, стр. 29).

состояний атома водорода и водородоподобных ионов. Эта поправка оказалась зависящей как от n , так и от k , т. е. различна при заданном значении n для эллипсов различного эксцентриситета, что приводит к расщеплению уровней энергии на n составляющих и к соответствующему расщеплению спектральных линий — к их тонкой структуре. Величина поправки приближенно равна

$$\Delta E_{nh} = -\frac{hcR\alpha^2 Z^4}{n^3} \left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} \right), \quad (20)$$

где постоянная тонкой структуры α определяется формулой

$$\alpha = 2\pi e^2/hc = 1/137 \quad (24)$$

(эта постоянная равная отношению скорости электрона на первой круговой орбите в атоме водорода, $n = 1$, к скорости света, и ее квадрат $\alpha^2 \approx 1/20\,000$).

Зоммерфельд успешно применил полученные им формулы для объяснения тонкой структуры не только линий атома водорода и иона He^+ , но и рентгеновских спектров, в которых была обнаружена дублетная структура K - и L -линий с расщеплением, быстро возрастающим при увеличении порядкового номера. Однако структура рентгеновских термов, в частности L -терма, оказалась более сложной, чем следовало из предположения, что при заданном n терм расщепляется на n составляющих, соответствующих значениям $k = 1, 2, \dots, n$. Как затем было установлено, число составляющих L -, M -, N -термов ($n = 2, 3, 4$) равно 3, 5, 7, т. е. не n , а $2n - 1$. Этот факт, так же как и многие особенности оптических спектров неводородоподобных атомов, получил свое объяснение лишь в дальнейшем.

Работы Зоммерфельда сразу же были очень высоко оценены Бором, который написал Зоммерфельду (приславшему ему свои статьи): «Благодарю Вас за Ваши прекрасные и чрезвычайно интересные статьи. Я их прочел и хочу сказать, что никогда раньше не получал столь огромного удовольствия. Вряд ли нужно говорить о том, что не только я, но и все остальные проявляют здесь особый интерес к Вашим блестящим и весьма важным результатам»²⁷. Очень существенным для последующего физического истолкования Бором периодического закона явилось применение Зоммерфельдом классификации состояний электрона при помощи квантовых чисел n и k , определяющих значения энергии и момента количества движения, к неводородоподобным атомам и их спектрам. Для таких атомов в более простых случаях, прежде всего для атомов щелочных и щелочноземельных металлов, эмпирически найденные закономерности в спектрах (о которых писал Менделеев в последних изданиях «Основ химии»; см. выше, стр. 8) позволили построить схемы термов (т. е. уровней энергии), комбинации которых согласно формуле (1) дают волновые числа спектральных линий различных спектральных серий. Вместо одной последовательности (4) термов для атома водорода получается ряд последовательностей, которые были обозначены буквами s , p , d , f (по первым буквам английских названий спектральных серий, получающихся при комбинациях постоянного терма с термами определенной последовательности: резкой серии — sharp, главной — principal, диффузной — diffuse, фундаментальной — fundamental). Значения термов подобных последовательностей выражаются эмпирическими формулами, отличающимися от формулы для водородных термов R/n^2 измененным знаменателем. Простейшая из этих формул — формула Ридберга — имеет вид

$$T_n = R/(n + a)^2, \quad (22)$$

где a — постоянная, различная для различных последовательностей. При больших значениях n формула (22) совпадает с формулой (4).

Для неводородоподобных атомов Зоммерфельд в 1916 г., развивая предшествующие работы, рассмотрел ²⁸ движение электрона в сферически-симметричном, но некулоновском поле. Он исходил из того, что энергия внешнего электрона в многоэлектронном атоме должна быть функцией двух квантовых чисел k и n_r , а при больших значениях k (соответствующих орбитам большой площади: при заданном n_r с увеличением k большая полуось эллипса растет, а его форма приближается к форме круга, для которого $n_r = 0$) величина терма $T_{k,n_r} = T_n$ должна стремиться к его значению для атома водорода:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} T_{k, n_r} = \lim_{k \rightarrow \infty} [R/(k + n_r + a)^2] = R/(k + n_r)^2 = R/n^2. \quad (23)$$

Добавляя к потенциальной энергии электрона в кулоновском поле, $-e^2/r$, член $c_1 e^2/r^3$, где c_1 — постоянная, Зоммерфельд получил формулу Ридберга (22) с постоянной $a = a_k$, зависящей от k , но не зависящей от n_r и, следовательно, при заданном k дающую последовательность термов с $n = k + n_r = k, k + 1, k + 2, k + 3, \dots$, сходящуюся к границе ионизации. В следующем приближении Зоммерфельд получил и более точную эмпирическую формулу Ритца.

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

Вопросам квантовой теории атомных спектров Бор посвятил большую статью «О квантовой теории линейчатых спектров» ²⁹ и обобщающий доклад (1920 г.) «О сериальных спектрах элементов» (², стр. 30—75). В них он развил принцип соответствия и применил его к спектрам атомов с многими электронами. Рассмотрение спектров таких атомов и классификация состояний электронов при помощи двух квантовых чисел n и k вплотную подвели его к решению проблемы физического истолкования периодического закона. Эту фундаментальную проблему ему удалось разрешить в 1921 г. 18 октября 1921 г. он изложил свою теорию периодической системы в замечательном докладе «Строение атома в связи с физическими и химическими свойствами элементов» ² (стр. 76), в Физическом обществе в Копенгагене. Рассмотрим содержание этого доклада.

Бор исходит из ядерной модели атома Резерфорда и сразу подчеркивает, что выход из затруднений, связанных с неустойчивостью этой модели согласно представлениям классической механики и электродинамики, найден в квантовой теории, решительно порывающей с прежними воззрениями и «впервые вводящей, при формулировке общих законов природы, предположения о появлении прерывностей». Затем четко формулируются два основных постулата — существование стационарных состояний и условие частот, «как раз учитывающие затронутые выше затруднения», и сперва рассматривается «простейший мыслимый атом, состоящий из ядра и одного электрона». Бор указывает, что «спектр водорода показывает нам образование атома водорода: стационарные

состояния могут рассматриваться как различные стадии процесса, в котором электрон, испуская излучения, связывается на орбиты все меньших размеров, в соответствии с уменьшением значений n , и специально подчеркивает, что процесс связывания приводит к вполне определенному конечному нормальному состоянию атома с $n = 1$, соответствующему наименьшей энергии атома. Переходя от атома водорода к более сложным атомам, Бор сперва рассматривает очень схожий со спектром водорода спектр ионизованного гелия, как соответствующий «первой стадии образования атома гелия, т. е. захвату первого электрона двукратно заряженным ядром этого атома», и отмечает, что «эту тесную связь между свойствами двух различных элементов, которая на первый взгляд кажется столь поразительной, следует рассматривать как выражение простоты строения, характеризующей ядерную модель атома». Затем Бор говорит о «фундаментальных работах Мозли по рентгеновским спектрам элементов» и, указывая на большое значение открытия закона Мозли, «заклучавшееся в первую очередь в том, что оно привело к всеобщему признанию предположения о том, что так называемый атомный номер как раз равен числу электронов в атомах данного элемента» и подчеркивает, что «если значение этой стороны результатов Мозли сразу же было ясным, то, с другой стороны, труднее было понять далеко идущее сходство, которое обнаруживают, в соответствии с данными результатами, рентгеновские спектры со спектром водорода». Бор отмечает, что «сходство строения рентгеновских спектров и спектра водорода было еще углублено чрезвычайно интересным образом Зоммерфельдом в его важной теории тонкой структуры линий водорода», и подчеркивает, что при учете зависимости массы электрона от скорости движение электрона по орбите перестает быть чисто периодическим и может быть описано как центральное движение, слагающееся из чисто периодического движения по орбите, очень мало отличающейся от эллипса, и медленного равномерного вращения. Стационарные состояния для такого центрального движения определяются двумя квантовыми числами n и k . Вместо одного значения энергии E_n (см. (8)) получается n различных значений $E_n + \Delta E_{n,k}$ (см. (20)). Таким образом, Бор четко связывает характеристику состояний электрона двумя квантовыми числами, вместо одного, со снятием вырождения. Далее Бор упоминает о применении Зоммерфельдом формулы (20) к дублетной структуре в рентгеновских спектрах и подчеркивает, что, несмотря «на большое формальное сходство между рентгеновскими спектрами и спектром водорода», необходимо предположить существование «глубокого различия» в процессах, приводящих к возникновению этих спектров. Согласно Бору, «испускание спектра водорода, так же как и обычных спектров других веществ, сопряжено с процессом, при котором электрон захватывается и связывается атомом», а «появление рентгеновских спектров определяется не только прямым взаимодействием между электронами и атомным ядром, но и зависит самым внутренним образом от способа связи электронов в образовавшемся готовом атоме. При рассмотрении этой последней проблемы, которая, естественно, нас здесь интересует, мы обладаем важной путеводной нитью в виде своеобразного способа изменения многих свойств элементов с атомным номером, который нашел свое выражение в так называемой *периодической системе элементов*». Далее Бор приводит таблицу всех элементов в последовательности их порядковых номеров и с разбивкой по периодам, содержащим 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента (таблица заканчивается шестью элементами VII периода от 87-го до 92-го), и делает основное предположение: «Для истолкования этой своеобразной закономерности естественно предположить отчетливое *разделение* электронов в атоме на *группы*,

такое, чтобы расположение элементов в периодической системе по группам приписать постепенному образованию этих электронных групп внутри атома по мере увеличения атомного номера».

Бор дает обзор предшествующих работ, в которых уже применялась идея о разделении электронов в атоме на группы, начиная с работы Томсона (характеристика которой Бором приводилась выше; см. стр. 18). Наиболее подробно он останавливается на работах Косселя, а затем рассматривает работы Льюиса и Лэнгмюра (см. также выше, стр. 19—21). При этом он подчеркивает необходимость «исследования *возможностей пространственного распределения электронов в атоме*», но критикует работы Лэнгмюра за введение специальных постулатов о строении соответствующих атомов для объяснения свойств различных элементов, что отличается «с самого начала принципиально от стремлений объяснить конкретные свойства различных элементов с помощью более общих законов, справедливых для взаимодействия частиц в любом атоме». И Бор заключает первую часть своего доклада следующим образом: «Главная задача этого доклада должна как раз в том и состоять, чтобы показать, что работа по программе, выраженной в таких стремлениях, отнюдь не представляется безнадежной; наоборот, представляется возможным проникнуть взглядом в строение атома путем последовательного использования общих постулатов квантовой теории, если, опираясь на эти постулаты, подойти к проблеме, поставив следующий вопрос: *как может образовываться атом путем последовательного захвата и связывания отдельных электронов в силовом поле, окружающем ядро?*».

Вторая часть доклада Бора посвящена квантовой теории спектров. Он рассматривает спектры как источник информации о протекании процессов связывания электронов ядром. «А именно,—говорит он,— для элемента с атомным номером Z мы должны представлять, что *процесс связывания протекает через Z ступеней*, которые соответствуют последовательному захвату Z электронов в поле ядра. Для каждого такого процесса захвата следует ожидать свой спектр, однако только для первых двух элементов, водорода и гелия, мы располагаем исчерпывающим знанием этих спектров». Бор указывает, что для остальных элементов пока ни в одном случае не известно более двух спектров — «дугового» и «искрового». Он разбирает общую структуру этих спектров (пренебрегая для простоты более тонкой структурой спектральных линий — дублетной, триплетной и т. д.), указывая, что частоты линий для многих дуговых спектров с хорошим приближением представляются как разности двух ридберговских термов типа (22), а для многих искровых спектров — таких же термов с заменой R на $4R$, аналогично спектру He^+ . Дуговые и искровые спектры соответствуют, по Бору, «*последней ступени связывания нейтрального атома*, а именно захвату и связыванию Z -го электрона», и «*предпоследней ступени связывания атома*, а именно связыванию $(Z - 1)$ -го электрона». Бор подчеркивает, что при связывании всех электронов, кроме первого, каждый связываемый электрон тесно взаимодействует с ранее связанными электронами, и его можно характеризовать двумя квантовыми числами n и k , как и электрон в атоме водорода, при учете зависимости массы от скорости, с той разницей, что отличие движения от чисто периодического будет значительно больше. Далее он рассматривает *принцип соответствия*, представляющий попытку «базировать применения квантовой теории на такой точке зрения, которая дает нам надежду рассматривать эту теорию как рациональное расширение наших обычных представлений» и позволяющий «свести вопрос о возможных процессах излучения, сопровождающих различные переходы атома из одного стационарного состояния в другое, к исследованию

различных гармонических компонент в движении атома». Бор приводит примеры применения принципа соответствия к периодическим орбитам и к центральному движению, касающиеся возможности различных квантовых переходов, т. е., по современной терминологии, *правил отбора*. В первом случае единственное квантовое число n может изменяться на любое число, во втором случае квантовое число k может изменяться только на ± 1 (при любом изменении n), что приводит к появлению лишь вполне определенных спектральных серий. Бор также останавливается на вопросе о «*сложной структуре спектральных линий*» (по современной терминологии *мультиплетной структуре*). Эту структуру он объясняет взаимодействием последнего связываемого электрона с ранее связанными электронами. Для характеристики движения данного электрона вводится третье квантовое число, «определяющее ориентацию плоскости орбиты относительно конфигурации ранее связанных электронов так, что результирующий момент количества движения атома равен целому кратному постоянной Планка, деленной на 2π » (т. е. $M_J = Jh/2\pi$, где J — так называемое внутреннее квантовое число, аналогично (14)). Бор при этом ссылается на работы Зоммерфельда и Ланде³⁰. В дальнейшем Бор ограничивается характеристикой стационарных состояний электрона при помощи двух квантовых чисел, n и k .

В третьей части доклада Бор рассматривает образование электронных оболочек атома путем последовательного захвата и связывания электронов ядром, начиная с первого электрона. Возможные электронные орбиты он обозначает при этом символом n_k (см. выше, стр. 25).

Связывание первого электрона происходит в конечное стационарное состояние с $n = k = 1$ — на «*одноэлектронную*» круговую орбиту 1_1 . Связывание второго электрона, как подчеркивает Бор, представляет «*значительно более запутанную задачу*». При ее решении Бор исходит из *дугового спектра гелия*, распадающегося на две системы линий — на спектр «ортогелия» и спектр «парагелия», соответствующие тому, «что связывание второго электрона может происходить двумя различными способами». Опираясь на опыты Франка и его сотрудников по исследованию атомов гелия методом электронного удара, Бор приходит к заключению, что *нормальное состояние* атома гелия представляет конечный результат процесса связывания, соответствующего испусканию спектра парагелия, при котором второй захватываемый электрон связывается, так же как и первый, на орбиту 1_1 . В противоположность этому конечным результатом процесса связывания, соответствующего испусканию спектра ортогелия, является *метастабильное* (сверхустойчивое) состояние атома гелия, и при этом второй электрон захватывается на орбиту 2_1 , прочность связи на которой примерно в шесть раз меньше, чем на орбите 1_1 (по современным точным данным 4,67 вместо 24,59 эв). Бор говорит об «эквивалентных орбитах 1_1 » обоих электронов в нормальном состоянии атома гелия и подчеркивает, что гелий — первый инертный газ в периодической системе, образующий вместе с водородом первый период системы элементов. «Большое различие химических свойств водорода и гелия», указывает Бор, «зависит внутренним образом от большого различия в прочности и типе связи электронов . . .».

Далее Бор переходит к рассмотрению элементов, в нейтральных атомах которых содержится более двух электронов, и предполагает, что первые два электрона в этих атомах также находятся на эквивалентных орбитах 1_1 (K-слой). На вопрос о *связывании третьего электрона* прямой ответ дает исследование *спектра лития*. Нормальное состояние атома лития является *s*-состоянием, соответствующим $k = 1$, а энергия ионизации, равная работе удаления из атома электрона, находящегося

в этом состоянии, составляет 0,396 от энергии ионизации атома водорода (5,39 вместо 13,60 эв). Поэтому необходимо предположить, что электрон связан на орбите 2_1 с энергией связи, превышающей энергию связи электрона на орбите 2_1 в атоме водорода, $hcR/4 = 3,6$ эв, примерно в полтора раза (что Бор объясняет в дальнейшем на примере атома натрия). Таким образом, опираясь на спектральные данные, Бор приходит к картине образования и строения атома лития (два прочно связанных электрона 1_1 и один слабо связанный электрон 2_1 , в современной терминологии и обозначениях — электронная конфигурация $1s^2 2s$), «которая дает естественное объяснение большим отличиям химических свойств лития от химических свойств гелия и водорода.»

В отношении следующих элементов в периодической системе Бор предполагает, что четвертый, пятый и шестой электроны (для бериллия, бора и углерода) связываются на орбиты 2_1 , а седьмой, восьмой, девятый и десятый электроны (для азота, кислорода, фтора и неона) — на орбиты 2_2 , что приводит к образованию у неона высокосимметричной пространственной электронной конфигурации из восьми двухквантовых электронов (L -слой), в согласии с выводами предшествующих исследователей. Как и они, Бор руководствовался при этом периодическим законом, а вопрос о том, как распределяются электроны с заданным n по оболочкам с заданными n и k (по орбитам определенного типа, например по орбитам 2_1 и 2_2 в рассматриваемых случаях), решал на основе соображений симметрии в отношении пространственного расположения орбит и образования химических связей. В частности, из факта образования атомом углерода четырех равноценных химических связей он сделал вывод о том, что в этом атоме, вероятно, имеются четыре электрона на эквивалентных орбитах 2_1 (четыре электрона $2s$; как известно, это предположение оказалось неверным — оно противоречит установленному впоследствии принципу Паули (см. ниже), а также спектральным данным, которые также были получены позднее).

Переходя к третьему периоду системы элементов, Бор рассматривает связывание одиннадцатого электрона в атоме натрия и приходит к заключению, что нормальное s -состояние этого атома соответствует $n = 3$ для внешнего электрона, т. е. орбите 3_1 . Для последующих элементов третьего периода Бор предполагает связывание еще трех электронов на орбиты 3_1 и затем четырех электронов на орбиты 3_2 , с образованием у аргона электронной конфигурации из восьми трехквантовых электронов (M -слой).

К особенно важным результатам приходит Бор при рассмотрении связывания электронов для элементов четвертого периода. Для калия девятнадцатый электрон, как показывает дуговой спектр этого элемента, связывается на орбиту 4_1 . Аналогично для кальция на такую же орбиту связывается двадцатый электрон, и нейтральный атом кальция содержит два валентных электрона на орбитах 4_1 . «Однако, когда мы переходим к элементам с более высокими атомными номерами,— отмечает Бор.— как известно, свойства элементов четвертого периода все более отличаются от свойств соответствующих элементов третьего периода, вплоть до элементов семейства железа, свойства которых существенно отличны от свойств элементов третьего периода. При переходе к еще более высоким атомным номерам мы снова встречаемся с иными соотношениями — встречаемся с элементами, которые по своим химическим свойствам все более приближаются к элементам в последней части предшествующего периода, вплоть до атомного номера 36, когда мы вновь сталкиваемся с инертным газом — криптоном». Бор объясняет эти соотношения захватом электронов на орбиты 3_3 , связь на которых при возрастании заряда ядра должна

становиться прочнее, чем на орбитах 4_1 (приближающихся при таком возрастании по своим свойствам к четырехквантовым орбитам, рассчитанным без учета взаимодействий в атоме). Для девятнадцатого электрона его связь на орбите 3_3 становится прочнее, чем на орбите 4_1 , в самом начале четвертого периода. Это утверждение Бор доказывает сравнением искрового спектра кальция ($Z = 20$) с дуговым спектром калия ($Z = 19$). В обоих случаях имеется один внешний (девятнадцатый) электрон, но если для атома калия терм 4_1 ($4s$) более чем вдвое превосходит терм 3_3 ($3d$), то для иона кальция терм 4_1 лишь немного больше терма 3_3 и можно ожидать, что у следующего элемента — скандия ($Z = 21$) связь в состоянии 3_3 будет прочнее, чем в состоянии 4_1 . У элементов, следующих за скандием, будет увеличиваться число электронов на орбитах 3_3 . Таким образом, происходит, как говорит Бор, «*образование одной из внутренних электронных групп атома*», в данном случае группы электронов с $n = 3$ (M -слой). Рассмотрение свойств элементов в последней части четвертого периода показывает, что эта группа должна в завершенной форме содержать 18 электронов. Бор предполагает, что на орбитах 3_1 , 3_2 и 3_3 окончательно размещается по шесть электронов (основываясь на соображениях симметрии, как и в отношении двухквантовых орбит). Представления Бора об образовании и строении атомов элементов четвертого периода позволяют, как он указывает, объяснить в общих чертах не только химические и спектральные свойства этих элементов, но также их парамагнетизм и наличие окраски ионов.

Следующие системы элементов рассматриваются Бором аналогичным образом. В пятом периоде у рубидия и стронция происходит связывание 37-го и 38-го электронов на орбиты 5_1 , а затем начинается заполнение орбит 4_3 . Наличие в пятом периоде 18 электронов свидетельствует «о дальнейшей стадии образования группы электронов на четырехквантовых орбитах», для которой Бор опять предполагает распределение по шести электронов на орбитах каждого типа (4_1 , 4_2 и 4_3). В шестом периоде, после связывания 55-го и 56-го электронов на орбиты 6_1 у цезия и бария, начинается заполнение орбит с меньшими значениями n . Бор по этому поводу говорит: «... Мы должны быть, однако, готовыми вскоре натолкнуться на совершенно новые соотношения. А именно, мы должны ожидать, что при возрастании заряда ядра не только настанет момент, когда электрон на орбите 5_3 будет связан прочнее, чем на орбите 6_1 , но мы также должны быть готовы и к моменту, когда при образовании атома 47-й электрон уже больше не будет захватываться на орбиту 5_1 и когда, наоборот, связь данного электрона будет прочнее на орбите 4_4 — в точности так же, как для элементов четвертого периода наступал момент, когда впервые 19-й электрон связывался на орбиту 3_3 вместо орбиты 4_1 ». И Бор указывает, что следует ожидать ряд элементов с почти одинаковыми свойствами, как и в случае семейства железа, но еще более схожих, «так как мы имеем здесь дело с последовательным образованием электронной конфигурации, находящейся глубже в недрах атома». Получает «простое объяснение появление семейства редких земель в начале шестого периода системы элементов». Из длины шестого периода непосредственно определяется число электронов, равное 32, входящих в «группу электронов на четырехквантовых орбитах» после ее «окончательного образования» (т. е. в N -слой). Бор еще раз предполагает наличие одинакового числа электронов на орбитах каждого типа, в данном случае по восемь электронов на орбитах 4_1 , 4_2 , 4_3 и 4_4 . Бор отмечает, что его объяснение появления семейства редких земель в шестом периоде подтверждается исследованиями магнитных свойств и окраски ионов соответствующих элементов. Появление семейства платины Бор естественным образом объясняет

второй стадией образования группы пятиквантовых орбит. Далее Бор указывает на образование у атома 86-го элемента весьма симметричной электронной конфигурации из восьми электронов, как и в случае других инертных газов. Наконец, после краткого рассмотрения начала седьмого периода Бор приводит итоговую таблицу, дающую *«символическое представление строения атомов инертных газов»* (см. рис. 5, табл. 1). В заключение третьей части доклада Бор подчеркивает, что он основывался на *принципе соответствия*. Этот принцип позволяет надеяться, пишет Бор, «что за применениями квантовой теории имеется внутренняя связь того же рода, что и внутренняя связь в классической электродинамике; последняя не способна, однако, несмотря на широкую область ее применимости к многим физическим явлениям, объяснить *устойчивость строения атома*, наличие которой вытекает из свойств элементов». Бор полагает, что хотя результаты, содержащиеся в приведенной таблице, и не могут считаться однозначно вытекающими во всех деталях из принципа соответствия, но «сдва ли возможна существенно иная интерпретация свойств элементов на основе постулатов квантовой теории». Это утверждение Бор относит не только к характеризующим образование атома оптическим спектрам и их внутренней связи с химическими свойствами элементов, но и к рентгеновским спектрам, испускание которых зависит от *«реорганизации сформированного атома»*. Интерпретации рентгеновских спектров Бор посвящает последнюю, четвертую часть доклада. Этот вопрос был вскоре рассмотрен Бором более подробно и полно совместно с Костером³¹, и мы разберем его несколько позже. Отметим лишь, что в конце доклада Бор для заключения о правильности рассмотрения особо подчеркивает важнейшее значение того обстоятельства, «что мы пользовались одним и тем же применением квантовой теории к условиям устойчивости атома для интерпретации обеих групп явлений» (образования атома и реорганизации атома). Вместе с тем Бор указывает на незаконченность рассмотрения в двух направлениях — «не только в отношении разработки деталей, но также и в том, что касается обоснования общей точки зрения», и говорит: «Однако, по-видимому, нет другого пути для продвижения в области изучения атома, чем путь, которому следовали до сих пор, а именно продолжение наших усилий по одновременному развитию наших представлений в обоих этих направлениях».

Таким образом, в докладе Бора были даны основы физического истолкования периодического закона — развиты представления о последовательном захвате и связывании электронов ядром и о постепенном заполнении электронных оболочек, характеризуемых значениями двух квантовых чисел — главного и азимутального, причем было объяснено естественным образом появление переходных и редкоземельных элементов. Боровская теория периодической системы, изложенная в этом докладе и затем дополненная при его опубликовании*) и в статьях «Линейчатые спектры и строение атома»³³ и «Рентгеновские спектры и периодическая система элементов»^{31**}), сразу получила широкое признание, в частности, она была подробно изложена Зоммерфельдом в 4-м издании его монографии³⁴, гл. 3, § 4—5) и послужила мощным стимулом для дальнейших исследований. Наиболее существенным был вопрос о том, каким числом электронов заполняются различные электронные оболочки. Основанное на соображениях симметрии предположение Бора о том, что

*) Бор дополнил датский оригинал^{32а} и немецкий перевод^{32б}, а затем и отдельное издание (см. 2). Одним из этих дополнений была таблица периодической системы в лестничной форме (по Ю. Томсену), которая затем неоднократно воспроизводилась в различных изданиях.

**) Совместно с Костером.

Таблица 1. Первоначальная схема электронной конфигурации инертных газов по Бору

Элемент	Атомный номер	Число n_h -электронов														
		1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁	3 ₂	3 ₃	4 ₁	4 ₂	4 ₃	4 ₄	5 ₁	5 ₂	5 ₃	6 ₁	6 ₂
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	4	4	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	4	4	6	6	6	4	4	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	54	2	4	4	6	6	6	6	6	6	—	4	4	—	—	—
Эманация	86	2	4	4	6	6	6	8	8	8	8	6	6	6	4	4

Таблица 2. Схема электронной конфигурации инертных газов по Стонеру

Элемент	Атомный номер	Число n_{h_1}, h_2 -электронов														
		1 ₁	2 ₁	2 ₂ , (1 + 2)	3 ₁	3 ₂ , (1 + 2)	3 ₃ , (2, 3)	4 ₁	4 ₂ , (1 + 2)	4 ₃ , (2 + 3)	4 ₄ , (3 + 4)	5 ₁	5 ₂ , (1 + 2)	5 ₃ , (2 + 3)	6 ₁	6 ₂ , (1 + 2)
Гелий	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Неон	10	2	2	2 + 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Аргон	18	2	2	2 + 4	2	2 + 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Криптон	36	2	2	2 + 4	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4	—	—	—	—	—	—	—
Ксенон	54	2	2	2 + 4	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4	4 + 6	—	2	2 + 4	—	—	—
Эманация	86	2	2	2 + 4	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4	4 + 6	6 + 8	2	2 + 4	4 + 6	2	2 + 4

Рис. 5. Таблицы из статьи Шаули ⁴⁴, посвященной принципу запрета.

электроны поровну распределяются (в слое с заданным n) по оболочкам с различными k , приводило к тому выводу, что эти оболочки не сразу полностью заполняются, а продолжают достраиваться и в следующих периодах; например, согласно его таблице (см. рис. 5) электронная оболочка 4_1 ($4s$) заполняется в четвертом периоде четырьмя электронами, в пятом периоде добавляются два электрона, а в шестом — еще два, и только тогда достигается полное ее заполнение. Паули в своей Нобелевской лекции 1946 г. «Принцип запрета и квантовая механика» вспоминает высказывания самого Бора в 1922 г. о проблеме заполнения оболочек: «На меня произвело сильное впечатление, что Бор . . . говорил об *общем* правиле, по которому происходило бы заполнение *любой* оболочки и в котором, в противоположность попытке Зоммерфельда, число 2 было бы столь же существенным, как и 8»^{35*}) (речь идет о попытке Зоммерфельда связать число 8 с числом вершин куба, как это делали и другие ученые, например Льюис; см. выше, стр. 19). Как известно, именно Паули в 1925 г. нашел такое правило в виде сформулированного им принципа запрета, получившего название принципа Паули, и обосновал числа заполнения электронных оболочек атома, равные 2, 6, 10, 14, . . . при $k = 1, 2, 3, 4, \dots$ (т. е. для s -, p -, d -, f -, . . .-электронов) и предложенные в 1924 г. Стонером (см. ниже). Это явилось логическим завершением боровской теории периодической системы и обобщением результатов исследований оптических и рентгеновских спектров и было тесно связано с более полной характеристикой электронов в атоме — характеристикой каждого электрона при помощи четырех квантовых чисел. Рассмотрим вкратце развитие соответствующих исследований, приведших к установлению принципа Паули и к открытию нового важнейшего свойства электрона — его спина, которым и обуславливается появление четвертого квантового числа, характеризующего электрон, помимо трех квантовых чисел n , k и m (см. выше, стр. 23).

При изучении оптических спектров атомов мультиплетную структуру спектральных термов с заданными n и k — их распадение на r составляющих ($r = 2, 3, 4, \dots$ в случае дублетов, триплетов, квартетов и т. д.; в случае синглетов, $r = 1$, имеется только одна составляющая) — удалось формально объяснить сложением вектора $\mathbf{M}_K$ — орбитального момента внешнего электрона, с вектором $\mathbf{M}_R$ — моментом остова, образованного ядром и остальными электронами. Складываясь, эти моменты образуют результирующий (полный) момент атома, $\mathbf{M}_J = \mathbf{M}_K + \mathbf{M}_R$. Для объяснения числа составляющих мультиплетных термов и наблюдаемой картины при расщеплении спектральных линий в магнитном поле (эффекта Зеемана) пришлось сделать ряд предположений о возможных значениях квантовых чисел K , R и J , определяющих значения моментов $\mathbf{M}_K$, $\mathbf{M}_R$, $\mathbf{M}_J$ по формулам

$$M_K = Kh/2\pi, \quad M_R = Rh/2\pi, \quad M_J = Jh/2\pi. \quad (24)$$

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

*) Это сборник статей, посвященный памяти Вольфганга Паули. Он содержит ряд статей с материалами, относящимися к открытиям принципа запрета и спина электрона: Р. К р о н и г, Переломные годы; В. Г е й з е н б е р г, Воспоминания об эпохе развития квантовой механики; Б. В а н - д е р - В а р д е н, Принцип запрета и спин. Особенно интересна последняя статья. В сборнике помещена и Нобелевская лекция Паули.

Следует отметить, что в разных работах того периода (1920—1925 гг.) абсолютные значения квантовых чисел, характеризующих орбитальный момент внешнего электрона, «момент остова» и результирующий момент, выбирались по-разному. Зоммерфельд (³⁴, гл. 8, § 1) ввел квантовые числа $j_a = k - 1 = K - (1/2) = 0, 1, 2, 3, \dots$ (оно совпадает с азимутальным квантовым числом l ; см. (15')), j_s для остова, принимающее значения $j_s = R - (1/2) = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ для синглетов, дублетов, триплетов и т. д. и определяющее число уровней r (по современной терминологии мультиплетность) по формуле

$$r = 2j_s + 1, \quad (25)$$

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

$$j = j_a + j_s, j_a + j_s - 1, j_a + j_s - 2, \dots, |j_a - j_s|. \quad (26)$$

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

Только после открытия спина и создания квантовой механики выяснилась правильность введения квантовых чисел Зоммерфельдом. Квантовое число j_s оказалось совпадающим с квантовым числом S , определяющим полный спиновой момент атома, а формула (26) для векторного сложения моментов оказалась весьма общей *). Она справедлива для сложения полного орбитального и полного спинного моментов атома, если положить $j_a = L$, $j_s = S$ и $j = J$, где квантовые числа L , S и J определяют значения орбитального, спинного и результирующего моментов атома ($M_L + M_S = M_J$) по формулам типа (16). Изложение систематики атомных спектров, основанное на сложении различных моментов количества движения **), в практически современной форме было впервые дано Фридрихом Хундом в монографии «Линейчатые спектры и периодическая система элементов» ³⁸.

Для квантового числа j справедливы правила отбора, допускающие его изменение на ± 1 и на 0, в отличие от правил отбора для квантового числа k , допускающих его изменения только на ± 1 (см. выше, стр. 28). Таким образом,

$$\Delta j = \pm 1, 0, \quad \Delta k = \pm 1. \quad (27)$$

Эти правила отбора были выведены на основе боровского принципа соответствия (см., например, монографию Зоммерфельда ^{30б}, стр. 699—711), а первое из этих правил может быть получено также из условия сохранения полного момента количества движения при процессах излучения (но не второе правило; см. ², стр. 103).

Для случая дублетных термов их структура и возможные квантовые переходы показаны на рис. 6, взятом из монографии Зоммерфельда ^{30б} (стр. 447) ***) (слева указаны значения азимутального квантового числа, справа — внутреннего квантового числа; более жирные стрелки указы-

*) При введении квантовых чисел K , R и J усложняется и перестает быть общей схема векторного сложения (см. ³⁶).

**) Нормальная схема связи, основанная на сложении орбитальных и спинных моментов отдельных электронов, $M_L = \sum_i M_{l_i}$, $M_S = \sum_i M_{s_i}$, $M_L + M_S = M_J$, была

впервые предложена Расселом и Саундерсом ³⁷.

***) Обозначения изменены и дополнены.

вают на большую интенсивность переходов, пунктиром указаны переходы, запрещенные правилами отбора). Эта схема оказалась справедливой не только для оптических спектров атомов с одним внешним электроном, но и для рентгеновских спектров, что явилось существенным для решения вопроса о числах заполнения электронных оболочек (см. ниже, стр. 37).

Важное значение имели исследования эффекта Зеемана, позволившие установить числа состояний, соответствующих заданным значениям квантовых чисел K , R и J (или, по Зоммерфельду, j_a , j_s и j) и отличающихся значениями магнитных квантовых чисел $m_K = m$ (см. стр. 23), m_R и m_J , определяющих значения проекций M_{Kz} , M_{Rz} и M_{Jz} моментов $\mathbf{M}_K$, $\mathbf{M}_R$ и $\mathbf{M}_J$ (т. е. установить кратности вырождения, снимаемого магнитным полем благодаря тому, что разным ориентациям моментов в магнитном поле соответствует различная энергия). Эти числа состояний оказались равными

$$g_K = 2K = 2j_a + 1, \quad g_R = 2R = 2j_s + 1, \quad g_J = 2J = 2j + 1. \quad (28)$$

Следует подчеркнуть, что, несмотря на большие успехи, достигнутые к 1923—1924 гг. в изучении эффекта Зеемана, оставался неразрешенным принципиальный вопрос об аномальном магнитном моменте, связанном с «моментом остова»: соответствующий магнитный момент оказался вдвое больше, чем следовало ожидать, исходя из известного и теоретически обоснованного соотношения между магнитным моментом и моментом количества движения для орбитального движения.

Наряду со значительным прогрессом в изучении оптических спектров атомов существенные результаты были получены и при исследовании рентгеновских спектров. Выше уже упоминалось о сложной структуре рентгеновских термов (см. стр. 24), состоящих при заданном значении n из $2n - 1$ составляющей. Эта структура была подробно рассмотрена с точки зрения представлений боровской теории периодической системы в статье Бора и Костера³¹. В начале статьи приводится таблица заполнения электронных оболочек, более полная, чем в докладе Бора (см. рис. 5), и дается схема рентгеновских уровней и переходов (рис. 7)*. На схеме уровни, соответствующие L -, M -, ... слоям ($n = 2, 3, \dots$), обозначены последовательными римскими цифрами (это введенное в данной работе обозначение сохранилось и сейчас) и указаны значения квантовых чисел n , k_1 , k_2 . Последние два квантовых числа были введены Бором и Костером вместо азимутального квантового числа k , причем сравнение с общей систематикой спектров показало (³⁹ и ³⁴, стр. 312), что $k_1 = k$, а $k_2 = j + (1/2)$. Внутреннее квантовое число $k_2 - k_1$, $k_1 - 1$ (см. стр. 34 и рис. 6; правила отбора (27) соблюдаются и для рентгеновских линий, см. рис. 7). Однако тогда (в 1923 г.) не могло быть по-настоящему

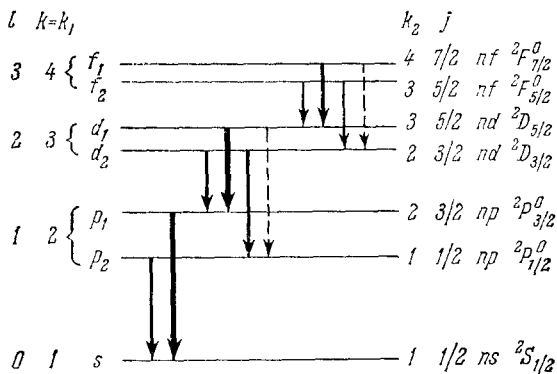


Рис. 6. Схема оптических уровней и переходов из монографии Зоммерфельда^{30б}.

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

объяснено весьма далеко идущее сходство схемы уровней для рентгеновских спектров (см. рис. 7), соответствующей ионизованному атому, из заполненных оболочек которого удален один электрон, со схемой уровней

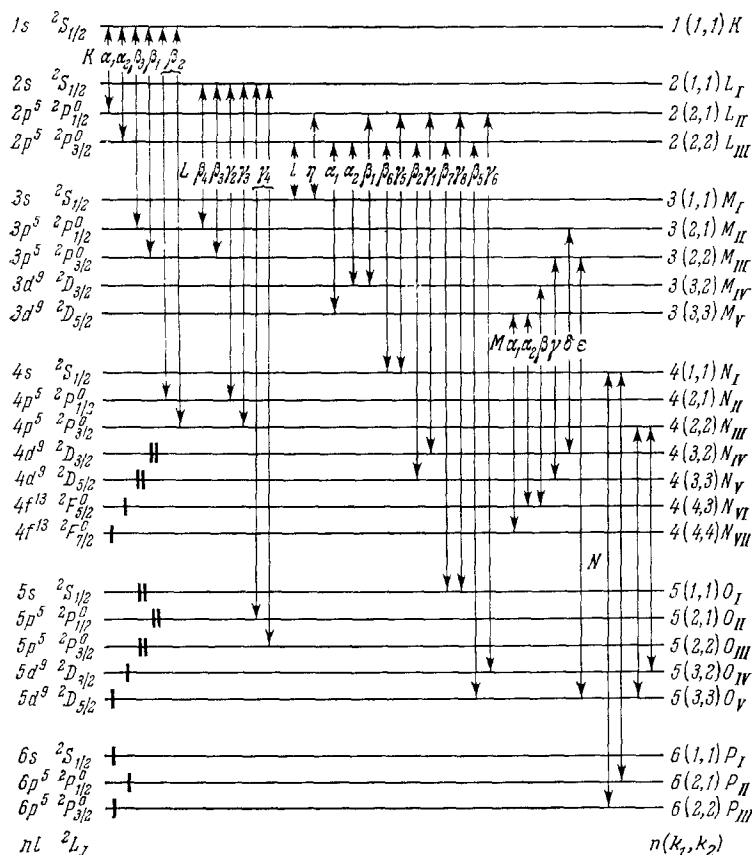


Рис. 7. Схема рентгеновских уровней и переходов из статьи Бора и Костера ³¹.

нейтрального атома с одним внешним электроном (см. рис. 6): число рентгеновских уровней с заданным n , их характеристики (включая правила отбора) и последовательность те же, что и для нейтрального атома с одним внешним электроном, несмотря на совсем иные энергетические масштабы. Истолкование этого сходства смогло быть дано лишь на основе принципа Паули, непосредственным следствием которого оно является.

Существенный шаг вперед был сделан в 1924 г. Эдмундом Стонером в работе «Распределение электронов по атомным уровням» ⁴⁰ *). Стонер исходит в этой работе из классификации уровней энергии, предложенной Ланде (на работу которого ³⁹ он ссылается), при помощи главного, азимутального и внутреннего квантовых чисел и приводит таблицу классификации рентгеновских уровней энергии (рис. 8) **). Стонер подчеркивает

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

**) В этой таблице изменены некоторые обозначения Стонера. Обозначения оптических термов даны в соответствии с рис. 6.

аналогию рентгеновских и оптических термов, отраженную в таблице, и пишет, что «законно применить идеи, позволившие систематизировать оптические данные, к случаю рентгеновских лучей, в частности, в отношении отнесения внутренних квантовых чисел». Он затем отмечает, как «примечательную черту» принятой классификации, что «число электронов на каждом заполненном уровне равно удвоенной сумме внутренних квантовых чисел» — для уровней (слоев) K , L , M , N это число электронов

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

Рис. 8. Таблица из работы Стонера ⁴⁰.

равно $2, 8 (2 + 2 + 4), 18 (2 + 2 + 4 + 4 + 6), 32 (2 + 2 + 4 + 4 + 6 + 6 + 8)$. И он делает основное предположение, что «число электронов, связанное с каждым подуровнем в отдельности, также равно удвоенному внутреннему квантовому числу». Это приводит его, учитывая, что данному значению азимутального квантового числа $k = k_1$ соответствуют два подуровня с $k_2 = k_1, k_1 - 1$ (за исключением значения $k_1 = 1$, которому соответствует один уровень с $k_2 = 1$), к числам заполнения электронных орбит $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots$ (т. е. $ns-, np-, nd-, nf-, \dots$ -оболочек) $2, 2 + 4 = 6, 4 + 6 = 10 + 8 = 14, \dots$ электронами. Распределение электронов по оболочкам, получающееся согласно Стонеру, отличается от распределения электронов по Бору тем, что электронные оболочки, заполненные в данном периоде, в следующих периодах уже не изменяются, т. е. сразу достигается полное заполнение (см. рис. 5). Весьма существенно, что число электронов на подуровне с заданным значением внутреннего квантового числа равно числу различных значений энергии в магнитном поле (и это подчеркивает Стонер) — числу $2k_2 = 2j + 1$ значений магнитного квантового числа $m_{k_2} = m_j$, т. е. кратности вырождения. «Можно предполагать, что для внутреннего подуровня $\dots$ число возможных орбит, — пишет Стонер, — равно удвоенному внутреннему квантовому числу и эти орбиты отличаются ориентацией по отношению к атому в целом. Электроны могут входить в состав группы до тех пор, пока не будут заняты все возможные орбиты, и тогда атом будет обладать симметричной структурой». Важное замечание Стонера касается статистического веса состояний электронов в атоме: «Если электроны в атоме распределены согласно данной схеме, то напрашивается интересное предположение, что все электроны, связанные в атоме и входящие в состав законченных групп, следует рассматривать как имеющие одинаковый статистический вес, а именно единицу (или h^3), так как тогда будет по одному электрону в каждом возможном одинаково вероятном состоянии».

Стонер рассматривает различные данные, позволяющие судить о распределении электронов по подуровням — интенсивности рентгеновских линий, поглощение рентгеновских лучей, магнитные свойства, химиче-

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

Работа Стонера сразу была оценена как весьма важная. Зоммерфельд в предисловии к 4-му изданию своей монографии писал (октябрь 1924 г.): «Большим шагом вперед представляется модификация боровской системы Стонером . . .» (³⁴, стр. VI). Паули впоследствии говорил: «К этому времени (осени 1924 г. — М. Е.) появилась работа английского физика Стонера, содержащая наряду с улучшением классификации электронов в подгруппах следующее существенное замечание: при данном значении главного квантового числа число уровней энергии единственного электрона в спектре щелочных металлов во внешнем магнитном поле равно числу электронов в замкнутой оболочке инертных газов, отвечающей тому же значению главного квантового числа. Тогда на основе моих прежних результатов по классификации спектральных термов в сильном магнитном поле для меня прояснялась и общая формулировка принципа запрета» (³⁵, стр. 232 и 359). Рассмотрим теперь работы самого Паули. В статье 1923 г. «Закономерности аномального эффекта Зеемана» ⁴¹, которую позднее он оценивал как «имевшую решающее значение для открытия принципа запрета» (³⁵, стр. 232 и 259), Паули рассмотрел связь между нормальным эффектом Зеемана в сильных магнитных полях и «аномальным» эффектом Зеемана в слабых магнитных полях. Он обобщил результаты, полученные ранее Гейзенбергом ⁴² (в те времена физики-теоретики усиленно занимались теорией спектров), и хотя ему не удалось решить проблему «аномального эффекта Зеемана», он почувствовал ее трудности.

Следующей, и очень важной, была работа Паули в конце 1924 г. (опубликованная в начале 1925 г.) «О влиянии зависимости массы электрона от скорости на эффект Зеемана» ⁴³. В ней Паули производит расчет влияния зависимости массы электрона в *K*-слое на эффект Зеемана в предположении, что электроны этого слоя создают отличные от нуля результирующие моменты — механический (момент количества движения) и связанный с ним магнитный. Он получает результат, противоречащий опыту, и приходит к фундаментальному выводу, что для заполненных оболочек результирующие магнитный и механический моменты равны нулю (что было предположено Зоммерфельдом) и что поэтому в случае атомов щелочных металлов с одним внешним электроном все механические и магнитные моменты определяются только этим электроном; следовательно, и аномалия магнитного момента (см. выше, стр. 35) не связана с остовом, а представляет свойство самого электрона. Свой вывод Паули формулирует следующим образом: *«Замкнутые электронные конфигурации не должны вносить вклад в магнитный момент и в момент количества движения атома. В частности, для щелочных металлов следует рассматривать значения момента количества движения атома и изменения энергии атома во внешнем магнитном поле в основном как результат действия только оптического электрона; последний надо также рассматривать и как источник магнетомеханической аномалии. Согласно этой точке зрения дублетная структура спектров щелочных металлов, так же как и нарушение теоремы Лармора, возникают вследствие своеобразной двузначности*

квантовых свойств оптического электрона, которую нельзя описать классически».

Наконец, в марте 1925 г. Паули опубликовал свою знаменитую работу «О связи заполнения электронных групп в атоме со сложной структурой спектров»⁴⁴, в которой и дал общую формулировку принципа запрета, о чем он впоследствии говорил: «Основную мысль можно высказать так: сложные числа электронов в замкнутых подгруппах сводятся к простому числу 1, если классификация группы производится с помощью значений четырех квантовых чисел при условии, что снимается всякое вырождение. Вообще невырожденный уровень является уже «заполненным», если он занят одним-единственным электроном; состояния, противоречащие этому постулату, запрещаются»^(35, стр. 360). Мы видели выше, что к этой мысли близко подошел Стонер, говоря о статистическом весе электронов, равном 1 (см. стр. 37). Но Паули сделал решающий шаг благодаря тому, что он стал характеризовать *каждый* электрон в атоме при помощи четырех квантовых чисел и отказался от мысли, что внутреннее квантовое число обязательно связано с наличием взаимодействия с остовом. Паули начинает § 1 своей работы именно с характеристики стационарных состояний оптического электрона атомов щелочных металлов при помощи трех квантовых чисел n , k_1 и k_2 (тех же, что у Бора и Костера характеризуют рентгеновские термы), где « k_1 определяет величину взаимодействия оптического электрона в центральном поле с атомным остатком», а « k_2 для двух термов дублета (например, p_1 и p_2) равно $k_1 - 1$ и k_1 », и при помощи четвертого квантового числа m_1 , «определяющего компоненту момента количества движения, параллельную внешнему полю. Отмечая, что максимальное значение квантового числа m_1 равно $j = k_2 - (1/2)$, Паули указывает, что «число стационарных состояний в магнитном поле при заданных k_1 и k_2 равно $2j + 1 = 2k_2$, число состояний для обоих дублетных термов вместе при заданном k_1 равно $2(2k_1 - 1)$ », что в современных обозначениях дает $2(2l + 1) = 2, 6, 10, 14, \dots$ при $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. Наряду с этим для случая сильных полей (эффекта Пашена — Бака) Паули вместо k_2 вводит второе магнитное квантовое число, m_2 , определяющее «компоненту магнитного момента электрона, параллельную полю». Тогда состояние электрона в сильном магнитном поле определяется четырьмя квантовыми числами n , k_1 , m_1 и m_2 вместо n , k_1 , k_2 и m_1 . В дальнейшем Паули определяет для совокупности электронов «полные компоненты», параллельные полю и равные

$$\overline{m}_1 = \Sigma m_1, \quad \overline{m}_2 = \Sigma m_2. \quad (29)$$

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

Сам принцип запрета Паули формулирует в § 2, опираясь на результаты Стонера. Он приводит схемы заполнения электронных оболочек по Бору и по Стонеру (см. рис. 5) и подчеркивает, что согласно Стонеру числа электронов $2(2k - 1)$ в заполненных оболочках с заданным $k = k_1$ «совпадают с числами стационарных состояний атомов щелочных металлов во внешнем поле при заданном значении k » и аналогичное совпадение имеет место для подоболочек с заданными k_1 и k_2 . «Мы можем теперь, — пишет Паули, — это представление Стонера уточнить и обобщить, применяя к случаю наличия эквивалентных электронов в атоме обсужденное

*) При определении возможных мультиплетных термов для двух или нескольких эквивалентных электронов с учетом принципа Паули (см. ³⁸).

в предыдущем параграфе представление о сложной структуре спектров и об аномальном эффекте Зеемана». Он дает следующую формулировку «более общего правила появления эквивалентных электронов в атоме»:

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

Далее Паули рассматривает следствия, вытекающие из этого сформулированного им принципа. Разумеется, из него непосредственно получаются результаты Стонера и, следовательно, длины периодов 2, 8, 18, 32, . . . При заданных k_1 и k_2 (т. е. на современном языке l и j) в атоме не может быть больше электронов, чем $2k_2$, соответственно числу возможных значений m_1 , и «в замкнутых группах каждому такому значению m_1 соответствует как раз один электрон». Для двух эквивалентных s -электронов (нормальное состояние атомов щелочноземельных металлов), $k_1 = k_2 = 1$, Паули сразу получает, что $J = 0$. Действительно, для обоих электронов m_1 не может одновременно иметь то же самое значение и либо для первого электрона $m'_1 = 1/2$, а для второго $m''_1 = -1/2$, либо наоборот, и $\bar{m} = m'_1 + m''_1 = 0$. Следовательно, и полный момент равен нулю (возможным является, в согласии с опытом, только синглетное состояние). Паули при этом отмечает существенное обстоятельство, что перестановка двух эквивалентных электронов не дает нового состояния. Очень важным является рассмотрение Паули замкнутых групп, из которых удален один электрон. Паули показывает, что в этом случае получаются такие же термы, как и для одного электрона (то же самое число термов с теми же значениями J), и, таким образом, объясняет сходство схемы рентгеновских термов и схемы термов атомов щелочных металлов (на рис. 7 слева как раз указаны в современных обозначениях электронные конфигурации с одним недостающим электроном и символы соответствующих термов, совпадающие с символами термов атомов щелочных металлов, см. рис. 6). Данный результат является, как отмечает Паули, частным случаем *общего закона взаимности*, согласно которому каждой конфигурации электронов соответствует сопряженная дополнительная конфигурация, в которой занятые места заменены свободными (дырками) и наоборот. Для двух сопряженных между собой конфигураций сумма чисел занятых мест равна числу электронов в заполненной группе, а системы термов совпадают по числу термов и по значениям квантовых чисел. Паули рассмотрел пример этого закона взаимности — электронные оболочки p^2 и p^4 , содержащие 2 и 4 p -электрона ($k = l + 1 = 2$) и дополняющие друг друга до замкнутой оболочки p^6 .

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

Характеристика электрона при помощи четырех квантовых чисел вместо трех, соответствующих трем степеням свободы его орбитального движения, указывала на наличие у электрона четвертой степени свободы.

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

Эта степень свободы оказалась соответствующей собственному моменту (механическому и связанному с ним магнитному) электрона — *спину электрона*, наглядно обусловленному вращением электрона вокруг своей оси. Гипотеза о спине электрона была предложена в 1925 г. независимо Уленбеком и Гаудсмитом, с одной стороны, и Кронигом — с другой (³⁵, стр. 242, 250 и 30) и опубликована сначала Уленбеком и Гаудсмитом ⁴⁵ и лишь позднее Кронигом ⁴⁶. Эта гипотеза, как известно, была всесторонне подтверждена экспериментально, в частности огромным спектроскопическим материалом, и затем получила свое обоснование в релятивистской квантовой механике. Удвоенное магнетомеханическое отношение для спина по сравнению с орбитальным моментом оказалось характерным свойством электрона. Представление о спине электрона стало неотъемлемым в физической теории периодической системы и в квантовой химии.

Открытие спина позволило уточнить характеристику электрона при помощи четырех квантовых чисел и формулировку принципа Паули, данную в основной работе Паули (см. выше, стр. 39). Были введены квантовые числа s и m_s ($s = 1/2$ и $m_s = 1/2, -1/2$), определяющие собственный механический момент электрона M_s и его проекцию M_{sz} по формулам

$$M_s = \hbar/2, \quad M_{sz} = m_s \hbar/2. \quad (30)$$

Квантовое число j оказалось определяющим полный момент электрона M_j как сумму орбитального момента M_l и спинowego момента M_s , $M_j = M_l + M_s$ (где $M_l = \hbar j$, $j = 0, 1, 2, \dots$). Электрон в слабом магнитном поле, когда сохраняется связь M_l и M_s (определяемая *спин-орбитальным взаимодействием*), можно характеризовать четырьмя квантовыми числами n, l, j и m ($m = m_j = m_l + m_s = j, j-1, j-2, \dots, -j$; всего $2j+1$ значение при заданных n, l и j), а в сильном поле, когда эта связь разрывается, — четырьмя квантовыми числами n, l, m_l и m_s ($m_l = l, l-1, l-2, \dots, -l$; $m_s = 1/2, -1/2$, всего $2(2l+1)$ значение при заданных n и l). Принцип Паули в сжатой форме смог быть сформулирован следующим образом (³⁸, стр. 115): «Для каждой четверки квантовых чисел n, l, j, m или n, l, m_l, m_s в атоме имеется не более одного единственного электрона». К этому добавляется: «Случаи, которые переходят друг в друга путем перестановки двух электронов, дают вместе лишь один терм».

Описанное развитие исследований спектров, завершившееся установлением принципа Паули и открытием спина, представляло, с точки зрения физического истолкования периодической системы, выполнение программы, намеченной Бором в конце своего доклада 1921 г. (см. стр. 31), в отношении «разработки деталей». Выполнением этой программы в отношении «обоснования общей точки зрения» явилось создание квантовой механики (в котором участие Бора было чрезвычайно существенным как главы сложившейся к этому времени — к 1924—1926 гг. — копенгагенской школы). Мы не будем подробно останавливаться на широко известных и изложенных в обширной монографической литературе основных положениях квантовой механики и применениях квантовой механики к строению атомов и молекул, включающих и получившую широкое развитие теорию химической связи. Отметим лишь некоторые моменты. В квантовой механике модельные представления теории Бора о движении электронов в атоме по законам ньютоновской механики по определенным орбитам были заменены характеристикой электронов в атоме при помощи волновых функций. Строго говоря, в атоме электроны в силу взаимодействия между ними нельзя отделить друг от друга и нельзя поэтому приписать каждому электрону независимую волновую функцию. Однако это можно сделать приближенно (причем степень этого приближения

в различных случаях можно оценить) и при этом характеризовать каждый электрон при помощи «орбиталей», зависящих от главного квантового числа n и азимутального квантового числа l — орбиталей $1s$, $2s$, $2p$, $3d$, $4p$ и т. д.

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

Следует специально подчеркнуть, что физическое истолкование периодического закона, данное Бором и другими учеными и опирающееся на закономерности в спектрах, полностью сохранилось и получило более глубокое обоснование. Вместе с тем надо отметить, что особо важную роль спектроскопия сыграла именно в период создания Бором его квантовой теории атома и истолкования на этой основе периодического закона. В настоящее время, хотя спектроскопия широко и успешно применяется для изучения строения атомов и молекул и для исследования элементарных процессов, в которых они участвуют, ее применения касаются больше конкретных, а не общих принципиальных вопросов, которые уже смогли быть решены раньше именно с помощью спектроскопии.

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

Белорусский государственный университет имени В. И. Ленина,
Минск

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Периодический закон, серия «Классики науки», М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Нильс Бор, Три статьи о спектрах и строении атомов (перев. с нем. С. И. Вавилова), М.-Пт., Госиздат, 1923.
3. Архив Д. И. Менделеева, т. 1. Автобиографические материалы. Сб. документов, Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 34.
4. Д. И. Менделеев, Сочинения, М., Изд-во АН СССР, 1949: а) т. 14; б) т. 15 (лекции 1886/87 гг.).
5. Д. И. Менделеев, Основы химии: а) 3-е изд., ч. II, СПб., 1877; б) 4-е изд., ч. II, СПб., 1882; в) 5-е изд., глава тринадцатая, теперь названная «Калий, рубидий, цезий и литий. Спектральные исследования», СПб., 1889; г) 6-е изд., СПб., 1895; д) 7-е изд., СПб., 1903; е) т. 2, М., Госхимиздат, 1947 (перепечатка 8-го изд.).
6. А. А. Макареня, Д. И. Менделеев о радиоактивности и сложности элементов. 2-е изд., М., Атомиздат, 1965.
7. E. Rutherford, Phil. Mag. 21, 669 (1911).
8. Н. Бор, УФН 80 (2), 215 (1963).
9. A. van den Broek, Phys. Zs. 14, 33 (1913).
10. Ч. Дарвин, в сб. «Нильс Бор и развитие физики», М., ИЛ, 1958, стр. 17.

11. Э. Резерфорд, Успехи химии 3 (6), 844 (1934) (речь Резерфорда на заседании Лондонского химического общества, посвященная столетию со дня рождения Д. И. Менделеева).
12. N. Bohr, Phil. Mag. 26, 1, 476, 857 (1913); 27, 506 (1914); 30, 394 (1915).
13. W. Ritz, Phys. Zs. 9, 252 (1908).
14. J. Nicholson, Mon. Not. Roy. Astron. Soc. 72, 677 (1912).
15. A. Eve, Rutherford, Cambridge, 1939.
16. H. Moseley, Phil. Mag. 26, 1024 (1913); 27, 703 (1914).
17. W. Kossel, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16, 899, 953 (1914).
18. J. J. Thompson, Phil. Mag. 7, 297 (1904); The Corpuscular Theory of Matter, 1907.
19. W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).
20. A. Sommerfeld, Atombau und Spektral-linien, 1. Aufl., 1919.
21. G. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 38, 762 (1916).
22. I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 41, 868 (1919).
23. R. Rydberg, Phil. Mag. 28, 144 (1914).
24. A. Sommerfeld, Sitzungsber. München. Akad. d. Wiss., 425, 459 (1915); Ann. d. Phys., 51, a) стр. 1, б) стр. 125 (1916).
25. K. Schwarzschild, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss., 548 (1916).
26. N. Bohr, Phil. Mag. 29, 332 (1915).
27. Л. Розенфельд, Э. Рюднингера, в сб. «Нильс Бор. Жизнь и творчество». М., «Наука», 1967, стр. 180.
28. A. Sommerfeld, Sitzungsber. München. Akad. d. Wiss., 131 (1916).
29. N. Bohr, D. Kgl. Danske. Vidensk. Selsk. Skrifter 4, 1 (1918).
30. а) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63, 221 (1930); A. Landé, Zs. Phys. 5, 231 (1921); б) см. также: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., 1922, стр. 466.
31. N. Bohr, D. Coster, Zs. Phys. 12, 342 (1923).
32. N. Bohr: а) Fys. Tidsskrift 19, 153 (1921); б) Zs. Phys. 9, 1 (1922).
33. N. Bohr, Ann. d. Phys. 71, 228 (1923).
34. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924.
35. «Теоретическая физика XX века». Сб. памяти Вольфганга Паули, М., ИЛ, 1962, стр. 358.
36. E. Back, A. Landé, Zeeman-effekt und Multipletstruktur der Spektrallinien, Berlin, 1925, стр. 37.
37. H. Russell, F. Saunders, Astrophys. J. 61, 38 (1925).
38. F. Hund, Linienspektren und Periodisches System der Elemente, Berlin, 1927.
39. A. Landé, Zs. Phys. 16, 392 (1923).
40. E. Stoner, Phil. Mag. 48, 719 (1924).
41. W. Pauli, Zs. Phys. 16, 155, (1923).
42. W. Heisenberg, Zs. Phys. 8, 273 (1922).
43. W. Pauli, Zs. Phys. 31, 373 (1925).
44. W. Pauli, Zs. Phys. 31, 765 (1925).
45. G. Uhlenbeck, S. Goudsmit, Naturwiss. 13, 953 (1925); Nature 117, 265 (1926).
46. R. Kronig, Nature 117, 550 (1926).