

А. ДІБРОВА

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ПОТЕНЦІАЛІВ ІОНІЗАЦІЇ

I. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПОТЕНЦІАЛІВ ІОНІЗАЦІЇ

Величини потенціалів іонізації являють собою роботу відризу електрона від нормальног, збудженого чи іонізованого атома. Для визначення потенціалів іонізації існує два незалежних методи: 1) метод електронних ударів, за яким безпосередньо вимірюється енергія збудження чи іонізації, та 2) метод аналізу атомних і іонних, дугових і іскрових спектрів, причому безпосередньо вимірюються довжини хвиль

або хвилеві числа спектральних ліній λ або $\frac{1}{\lambda} = \nu$ [17].

Тому що наслідки застосування обох методів у найпростіших випадках збігаються, вважається експериментально доведеним факт існування в атомі різних енергетичних станів електрона. Найповніший відбиток всіх можливих енергетичних станів атома має місце в спектрах. Отже, аналіз атомних спектрів є найважливішим засобом усталення будови атома.

Коли знайдена межа атомного спектра, з якої починається суцільний спектр, то, покладаючи, що на межі $\nu = 0$, можна за допомогою комбінаційного принципу відібрати хвилеві числа всіх ліній спектра лише такі, між якими відмінно даватимуть всі інші хвилеві числа аналізованого спектра. Такі нечисленні хвилеві числа, терми їх характеризують енергетичні рівні атома.

Енергія зв'язку електрона на рівні буде:

$$E = -hc\nu \text{ ерг}, \quad (1)$$

а потенціал іонізації з цього рівня:

$$I = 1,234 \cdot 10^{-4} \nu \text{ eV} \text{ (електрон-вольт)} \quad (2)$$

$$\hbar = 6,547 \cdot 10^{-37} \text{ ерг/сек.}; c = 2,99796 \cdot 10^{10} \text{ см/сек.}$$

$$1 \text{ см}^{-1} \text{ еквівалентний } 1,234 \cdot 10^{-4} \text{ eV}; 1 \text{ eV} = 8106 \text{ см}^{-1}.$$

2. НАСЛІДКИ ТА ГРАНИЦІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ МЕТОДІВ

На сьогодні зібрані численні дані про величини потенціалів іонізації атомів і іонів різних елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва. Проте не можна сказати, що дані різних дослідників щодо того самого атома чи іона завжди добре збігаються або що спектри всіх елементів уже проаналізовані та розшифровані в достатній для практичного застосування мірі. Залишається ще біля 40 елементів в періодичній системі, для яких відомості про потенціали іонізації занадто скupі або цілком відсутні.

Досить повні зведення експериментальних даних вміщені в монографіях різних авторів [8, 17, 15, 11, 13, 10], а також в довідкових виданнях [12, 20]. Використовуючи вказані джерела та роботи окремих дослідників, ми зібрали багатий матеріал, що дозволяє критично розглянути спостережені, іноді суперечливі факти. Найбільша різноманітність у наслідках аналізу спектрів спостерігається, природно, для елементів з багатьма валентними електронами та взагалі для елементів з найбільш складною системою електронних оболонок, тобто для елементів другої половини періодичної системи.

У випадках багатоелектронних валентних і інших рівнів кожній даній конфігурації відповідає велика кількість термів, що можуть прямувати до різних границь; довгі серії ліній, що продовжуються до континууму, як правило, відсутні; це утруднює або робить неможливим докладне визначення границі серії, отже й абсолютноного значення термів. Таким чином досягається практично дуже обмежена границя експериментального визначення величин потенціалів іонізації.

Тимчасом величини потенціалів іонізації, особливо для всіх можливих ступенів валентності, належать до такої самої важливої категорії атомних характеристик, як і атомні ваги, заряд ядра, заряд і валентність іонів і т. п. Проблеми теорії хімічного зв'язку, теорії кристалічної гратки, теорії розчинів і ім подібні не можуть бути кількісно розв'язаними без докладного знання величин енергії зв'язку електронів з атомом. Тому давно уже була усвідомлена необхідність відшукання теоретичних або емпіричних інтерполяційних і екстраполяційних закономірностей, що дозволили б заповнити прогалини в системі потенціалів іонізації, незаповнені експериментально.

3. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ БОРА

Теорія будови атома, заснована Н. Бором (1913 р.) і розвинена трудами багатьох послідовників [2] на наслідках дослідження атомних спектрів і для з'ясування механізма виникнення цих спектрів, була та все ще залишається клю-

чим, що відкриває основні закономірності будови спектральних серій. Проте вона виявилася дуже обмеженою щодо кількісного формулювання вказаних закономірностей. Застосування теорії до багатоелектронних систем наштовхнулось на суперечності з дослідом тим більші, чим складніші розглядувані атомні системи.

Справді, за теорією Бора, спектральні терми в загальному випадку багатоелектронних систем можуть бути виражені рівнянням:

$$\nu = \frac{R}{n^2} (Z - a)^2, \quad (3)$$

де $R=R_\infty$ — константа Рідберга для маси атомного залишку, нескінчено більшого від маси електрона $R_\infty = 109737,42 \text{ см}^{-1}$. При розгляді ізоелектронних рядів атомів і іонів слід було б сподіватися сталості величини екранування a , як і величини R і n ; проте величина a виявляється змінною. Очевидно, застосовуючи рівняння (3), необхідно вважати величину екранування a функцією якоїсь незалежної змінної. В спектроскопії часто йдуть іншим шляхом, беручи замість $Z - a$ заряд атомного залишку z , а замість n , справжнього квантового числа, ефективне квантове число n^* . Існує теоретичне обґрунтування появи замість справжнього квантового числа змінного ефективного числа [2, 17]. У всякому разі залишається фактом, що ні величина екранування a , ні величина ефективного числа n^* не піддаються кількісному розрахунку теоретичним шляхом. Залишається припустити, що або 1) правильна теорія воднеподібних систем неправильно поширюється на складніші системи, або ж 2) в складних атомних системах можлива поява інших не кулонових сил і складніших закономірностей, ніж у воднеподібних системах.

4. ХВИЛЕВО-МЕХАНІЧНІ МЕТОДИ

Теорія матеріальних хвиль Де-Бройлі підтверджена експериментально роботами багатьох учених, була розвинена в нову галузь фізики — квантову чи хвилеву механіку [3, 16]. Користуючись статистичними заходами і в згоді з принципом невизначальності Гейзенберга, хвилева механіка відмовилася від модельних уявлень теорії Бора і в своїх висновках приєднується до іншого положення вищезазначені альтернативи щодо цієї теорії.

Дослідження кожної проблеми, що стосується складної атомної системи, в хвилевій механіці пов'язується з рішенням диференціального рівняння Шредінгера:

$$\sum \Delta_i \psi + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2 p_i} (U - E_p) \psi = 0.$$

Практика довела, що докладне рішення цього рівняння буває можливим тільки в найпростіших випадках. Необхідно тут відмітити, що наслідки повного рішення рівняння Шредінгера для водню та воднеподібних систем цілком підтверджують основні положення Бора, трактуючи їх, проте, з зовсім інших принципових позицій. Факт, що обидві теорії погоджуються в своїх наслідках розрахунку нормальних воднеподібних систем, показує на відсутність суперечності між плоскою коловою конфігурацією окремого атома та сферичною конфігурацією статистичного атома. Хвилево-механічні методи не дають, як правило, докладного розв'язання питання про енергію зв'язку окремих електронів з атомом, отже ми їх тут не розглядаємо.

5. ІНШІ ПОМІЧЕНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ. ЗАРЯД ЯДРА ТА АТОМНОГО ЗАЛИШКУ

Обрахунок енергії зв'язку електронів з атомом провадиться, звичайно, за допомогою рівнянь, так чи інакше одержуваних із рівняння (3), в якому змінюють значення або одного ефективного заряду ядра, або одного ефективного квантового числа, або, нарешті, обох цих величин.

Вкажемо тут ще на рівняння іншого виду [19] для підрахунку потенціалів іонізації в рядах $Ni_1 - Kr_{1x}$ та $Pd_1 - X_{1x}$

$$I_n = I_1 + (n - 1) \left[D_1 + \frac{(n - 2) D_2}{2} \right], \quad (4)$$

де $D_1 = 15,1$ та $13,4$, $D_2 = 4,7$ та $3,2$ відповідно для першого або другого ряду, I_1 — потенціали іонізації Ni_1 або Pd_1 .

Уже давно була підкреслена відмітна лінійна залежність у IV періоді при нанесенні хвилевих чисел інтенсивних ліній мультиплетів як функції порядкового числа: 1) в ізовалентному ряду приєднання нового d-електрона майже не змінює ефективного заряду ядра; 2) в ряді потенціалів того самого елемента з приєднанням нового d-електрона ефективний заряд ядра спадає на одиницю.

Інші властивості потенціалів іонізації, що їх відмічають різні дослідники [9, 11, 14], мають характер якісних висновків при розгляді величин потенціалів в періодах, групах та підгрупах періодичної системи Менделеєва, а також з погляду принципу Паулі, спектроскопічної схеми термів та інш.

Зокрема необхідно підкреслити факт майже повного ігнорування при формулуванні закономірностей в величинах потенціалів іонізації такого важливого для фізико-хіміка фактора, як заряд атомного залишку або катіона, від якого відірвано електрон при іонізації. Вживання в спектроскопії для

лужних металів заряду атомного залишку, як ефективного заряду ядра, не може вважатись закономірним, бо: 1) заряд атомного залишку не зв'язаний з зарядом ядра нічим, крім нерівності $z < Z$, і 2) заряд атомного залишку не екраниється наявними в ньому електронами, відмінно від екраниованого ядром заряду ядра.

Тимчасом відомо з часів Фарадея, що заряд атомного залишку (катіона) визначає дуже багато фізико-хімічних властивостей та поведіння хімічних елементів, чого так просто не можна сказати про заряд ядра. Ігнорування заряду атомного залишку, цієї важливої характеристики атомів, в теорії будови атома є, на наш погляд, однією з основних причин труднощів, що виникають при спробах кількісних формульовань закономірностей, а також і при застосуванні теорії будови атома в хімічній практиці. Справді, змінний характер величини екраниування по ізоелектронних рядах в рівнянні (3) може з'ясовуватись тільки неврахуванням в цьому рівнянні мінливого в ряду заряду атомного залишку; коли ж зробити сталою величину екраниування, то неявною функцією від заряду атомного залишку стане квантове число.

Наслідком обміркування з указаного погляду формул Мозлі, Рідберга та Рітца нами був запропонований [5] загальний вираз функціональної залежності величин термів і потенціалів іонізації від заряду ядра та від заряду атомного залишку у вигляді

$$\nu = \frac{R^2}{n^2} (Z - a) \text{ та } I = Az(Z - a). \quad (5)$$

На дальнішому обґрутуванні та застосуванні цього рівняння ми й зупинимося в наступних розділах.

6. УЗАГАЛЬНЕННЯ МЕТОДУ РОЗРАХУНКУ ЕНЕРГІЇ ЗВ'ЯЗКУ ЕЛЕКТРОНА В ОДНОЕЛЕКТРОННИХ І БАГАТОЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМАХ

Перш за все, звернемо увагу на той факт, що наше рівняння (5), в окремому випадку воднеподібних систем, є таким же, що й рівняння (3) теорії Бора. Дійсно, в ізоелектронному ряду водню заряд ядра дорівнює зарядові атомного залишку $Z=z$, величина екраниування за браком екраниуючих електронів рівна нулеві, а тому рівняння (3) й (5) перетворюються на

$$\nu = \frac{R}{n^2} Z^2 \text{ та } I = AZ^2, \quad (6)$$

$$\text{де } A = \frac{Rch}{n^2} \text{ ерг} = \frac{13,54}{n^2} \text{ еВ.} \quad (7)$$

Тому що рівняння (6) витримало перевірку з боку додавання та з боку хвилево-механічної теорії, отже, виявилось

пристосувальним до статистичного атома, ми можемо користуватися тими міркуваннями Бора, що його привели до цього співвідношення [1]. З другого боку, ми також знаємо, що поширення рівняння (6) на багатоелектронні системи зустріло неподолані перепони, коли враховувати лише сам заряд ядра та модель окремого, одинокого атома. Тому, на нашу думку, правильним слід вважати такий спосіб поширення рівняння (6) на багатоелектронні системи, при якому враховується: 1) сферична симетрія всіх статистичних атомних систем і 2) вплив на енергію зв'язку електрона, крім заряду ядра, також і заряду атомного залишку.

Ми зробимо це таким способом. Припустімо, що ефективний заряд ядра атома рівний $(Z-a)e$, а справжній заряд атомного залишку без розгляданого електрона рівний ze , де z — порядок потенціалу іонізації. Не суперечуючи з Боровою теорією воднеподібного атома, напишемо потенціальну енергію електрона у вигляді:

$$E_p = -\frac{e^2}{r} \sqrt{z(Z-a)}. \quad (8)$$

Далі, дотримуючись ходу міркувань Бора, ми одержимо такі вирази: для кінетичної енергії:

$$E_k = \frac{mv^2}{z} = \frac{e^2}{2r} \sqrt{z(Z-a)}, \quad (9)$$

для віддалення електрона від атомного ядра:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 \mu e^2 \sqrt{z(Z-a)}} \quad (10)$$

і для повної енергії електрона:

$$|W| = \frac{e^2}{2r} \sqrt{z(Z-a)} = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{n^2 h^2} z (Z-a), \quad (11)$$

де $\mu = \frac{mM}{m+M}$, зведеній масі системи.

Переходячи в (11) від ергів до електрон-вольтів, одержуємо для потенціалів іонізації уже раніше запропоноване нами рівняння:

$$I = \frac{13,54}{n^2} z (Z-a) = Az (Z-a), \quad (5)$$

що правильно охоплює експериментальні дані по ізоелектронних рядах, де величина екраниування є сталою. Коли взяти до уваги наявність спіну електронів та принцип Паулі, то рівняння (5) слід доповнити додатковим членом, що висловлює ро-

боту розрізнення пари електронів перед іонізацією; таким чином, одержується найбільш загальне рівняння

$$I = \frac{13,54}{n^2} z (Z - a) + b. \quad (12)$$

Для інтерполяції та екстраполяції рівняння (12) зручно подати у вигляді

$$\frac{I}{z} = \bar{I} = \frac{13,54}{n^2} (Z - a) + \frac{b}{z},$$

або коротше:

$$\bar{I} = \frac{13,54}{n^2} (Z - a), \quad (13)$$

бо величина $\frac{b}{z}$, особливо для вищих ступенів іонізації, падає в межі докладності визначення потенціалів іонізації I може не братись до уваги. Величину \bar{I} з рівняння (13) можна назвати «середнім потенціалом іонізації», бо вона справді відповідає пересічній роботі відриву одного з z електронів атома.

Для величини радіусів електронних рівнів теорія Бора дає вираз [6]:

$$r_{(Z-a)} = \frac{\pi^2 h^2}{4 \pi^2 \mu e^2 (Z - a)}, \quad (14)$$

що з рівнянням (11) приводить до

$$(W) = \frac{e^2 z}{2r_{(Z-a)}}. \quad (15)$$

Звідси, припустивши $e = 4,774 \cdot 10^{-10}$ електрост. одиниць і переходячи від ергів до електрон-вольтів, одержимо для радіусів Борових електронних рівнів вираз

$$r_{(Z-a)} = \frac{7,163 \cdot 10^{-8} z}{I} \text{ см.} \quad (16)$$

Отже, експериментальні дані про потенціали іонізації можна безпосередньо застосувати до визначення «справжніх радіусів» атомів та іонів. В окремому дослідженні показано, в яко-му випадку ці «справжні радіуси» стоять до «ефективних радіусів» хімічних елементів в їх сполученнях.

7. КВАНТОВІ ЧИСЛА РІВНІВ, КОНСТАНТИ РІВНІВ ТА КОНСТАНТИ ЕКРАНУВАННЯ

Аналіз експериментального матеріалу за допомогою рівнянь (5) та (12) взагалі дає струнку картину зміни величин потенціалів іонізації в цілій періодичній системі Менделеєва. Користуючись спостереженнями закономірностей в місцях пе-ріодичної системи, де є досить досвідних даних, ми спробу-вали заповнити всі існуючі прогалини.

Значення констант, рівнів А (рівняння 5), прийнятих на-ми рівними $A = \frac{13,5415}{n^2}$, а так само квантових чисел, сим-

волів рівнів та підрівнів і констант екраниування по всіх ізо-електронних рядах періодичної системи зіставлені в табл. I.

Таблиця I

Значення квантових чисел, коефіцієнтів А, констант екраниування та в рівняння (12) і символів рівнів та підрівнів по ізоелектронних рядах періодичної системи елементів

Д. І. Менделеєва

№ № ізо-електрон- них рядів	n^2	A	a	b	Примітки
1	1	1s	13,5415	0	0
2	"	"	"	0,25	0,77
3—4	4	2s	3,385	1,28	0
5	"	2p	"	2,31	"
6	"	"	"	2,56	"
7	"	"	"	2,84	"
8	"	"	"	3,70	"
9—10	"	"	"	3,96	"
11—12	9	3s	1,505	6,975	"
13—15	"	3p	"	8,206	"
16—18	"	"	"	8,75	"
19	16	4s	0,8464	12,97	"
		3d	5	2,708	17,97
20		4s	"	"	"
		3d	"	"	18,56
21		4s	"	"	"
		3d	"	"	19,39

№ електронних рядів	n^2	A	a	b	Примітки
22	4s	0,8464	13,97	0	
23	3d	2,708	20,02		від V _{II}
23	4s	"	14,97		Cr _{II} : a=13,97
23	3d	"	20,78		від Mn _{III}
24	4s	"	15,97		від Fe _{III}
24	3d	"	22,25		
25	4s	"	15,97		від Fe _{II}
25	3d	"	22,97		
26	4s	"	16,97		від Ni _{III}
26	3d	"	23,70		
27	4s	"	17,97		можливо a=16,97
27	3d	"	24,43		від Cu _{III}
28	4s	"	18,97		від (Ni _I), Cu _{II}
28	3d	"	25,18		
29	4s	"	19,97		від Zn _{II}
29	4sp	12	21,95		Ga _{II} : a=19,97
30	4sp	4s	18,97		від Ga _{II}
31	4p	"	23,97		Ge _{II} : a=22,97
31	4sp	"	24,535		від As _{III}
32	4p	"	22,97		
32	4sp	"	"		від As _{II}
33	4sp	"	"		від As _I
34—36	4sp	"	25,535		дані суперечливі
37	25	5s 0,5417	27,90		Rb _I : a=29,319
37	4d	8	34,983		від Y _{III}
38	5s	"	"		
38	4d	"	35,27		від Zr _{III}
39	5s	"	26,9		
39	4d	"	36,27		від Nb _{III}
40	5s	"	26,9		
40	4d	"	36,57		від Mo _{III}
41	5s	"	27,9		
41	4d	"	37,27		від Ma _{III}
42	5s	"	28,9		
42	4d	"	37,97		від Ru _{III}
43	5s	"	29,9		
43	4d	"	38,97		від Rh _{III}
44	5s	"	30,9		
44	4d	"	39,46		від Pd _{III}
45	5s	"	"		
45	4d	"	40,186		від Pd _{II}

№ в електрон- них ріядів	n ²	A	a	b	Примітки	
46	5s	0,5417	30,9	0		
	4d		1,693	40,46	"	від (Pd _{II} , Ag _{II}), Cd _{III}
47–48	5sp	16	0,8464	37,96	"	
49–50	5sp	"	"	40,37	"	In _{II} , Sn _{II} , Sn _{III} : a=41,42
51–54	5sp	"	"	41,19	"	
55–56	36	6s	0,3762	42,27	"	Cs _I : a=44,69; 6p
	4f	11	1,231	51,85	"	від Cs _I , Ba _I
57	6s	"	"	"		
	4f		"	52,49	"	від Ce _{II}
58	4f		"	52,64	"	від Ce _I
59	6s	"	43,27	"		
	4f		"	53,64	"	від Nd _{II}
60	6s	"	"	55,41	"	
	4f		"	55,41	"	від II _{II}
61	6s	"	44,27	"		
	4f		"	55,41	"	від Sm _{II}
62	6s	"	"	"		Eu _{II} : a=47,27
	4f		"	56,6	"	від Gd _{II}
63	6s	"	45,27	"		Eu _I : a=47,27
	4f		"	57,6	"	від Tb _{III}
64	6s	"	"	"		
	4f		"	58,41	"	від Dy _{III}
65	6s	"	"	"		
	4f		"	59,41	"	від Ho _{III}
66	6s	"	47,27	"		
	4f		"	60,41	"	від Er _{III}
67	6s	"	47,61	"		
	4f		"	61,41	"	від Ti _{III}
68	6s	"	48,27	"		
	4f		"	62,41	"	від Yb _{III}
69	6s	"	"	"		
	4f		"	63,64	"	від Sr _{III}
70	6s	"	50,27	"		
	4f		"	"		від Sr _{II}
71	6s	"	51,27	"		
	5d	11	"	65,6	"	від Ta _{III}
72	6s	"	52,27	"		
	5d		"	65,9	"	від Ta _{II}
73–74	6s	"	52,27	"		
	5d		"	67,41	"	від Re _{III} , Re _{II}
75	6s	"	54,27	"		
	5d		"	68,41	"	від Os _{II}

№ № 130+ електрон- них рядів	n^2	A	a	b	Прикітки
76	5d	6s 0,3762	1,231	52,27	68,90 "
77	5d	6s "	"	"	70,19 "
78	5d	6s "	"	54,27	70,90 "
79—80	6sp	20	0,677	"	65,90 "
81—86	"	"	"	"	70,67 "
87—88	49	7s 0,2764	"	70,63	"
	5f	13	1,042		82,925 "
89	5f	7s "	"	"	83,75 "
90	5f	7s "	"	"	84,75 "
91	5f	7s "	"	"	85,60 "
92	7s	"	"	"	"

З таблиці 1-ї видно, що тільки періоди I, II та III, а також групи електронів пп вищих рівнів, коли відсутні групи електронів пр, зберігають свої теоретичні головні квантові числа; підрівні psp, pd та pf в довгих періодах характеризуються ефективними квантовими числами, значно меншими від теоретичних, за винятком перших s чи p електронів у перших чотирьох елементів IV періоду (ряди 29—32), що утримують теоретичне квантове число $p = 4$. Відома в довгих періодах тенденція атомних структур до заповнення, після утворення групи ps—електронів, підрівнів nd та pf нижче положених рівнів, хоч і призводить до зміщення зв'язку електронів з атомом, проте супроводиться швидким зростом ефекту екранування. Ця обставина далі стає причиною продовження забудови раніше лише розпочатого вищого рівня, але не надовго, бо енергія зв'язку швидко знову виявляється меншою, ніж на незаповненому нижчому підрівні I т. д. В VI та VII періодах, для яких існує можливість зміщення зв'язку шляхом використання порожніх підрівнів 4f, 5f, 6f та 7f, вказана причина повинна майже зрівняти величини енергії зв'язку як на підрівнях 4f та 5d в VI періоді, так і на підрівнях 5f та 6d в VII періоді. Таблиця показує, що ефект екранування у урана досягає уже 93% від заряду ядра.

Константа b в рівняння (14) прийнята відмінною від нуля й рівною $b = 0,77 \text{ eV}$ тільки в ізоелектронному ряду гелію. Проте тим самим значенням константи b можна було б скористуватися і в ізоелектронних рядах інших інертних елементів; це істотно не впливає на наслідки розрахунку, крім, звичайно, першого члена ряду.

Деякі відхилення від основного рівняння даного ізоелектронного ряду, зазначені в увагах, свідчать, що окрім валентні електрони належать до нижчих енергетичних груп, ніж паристі електрони тієї самої теоретичної групи: напр., електрони лужних та електрони лужно-земельних металів.

Для n^2 електронів можна вирахувати константи екранування за загальним для всіх періодів правилом:

$$a = n^4 \left[\frac{k}{(n^2+1)^2} + \frac{l}{(n^2+2)^2} + \frac{m}{(n^2+4,5)^2} + \dots \right], \quad (17)$$

де k, l, m, \dots — кількості електронів на нижчеположених рівнях та підрівнях (nd, nf, nsp), а числові величини в знаменниках — половини квадратів квантових чисел цих рівнів та підрівнів.

На підтвердження придатності запропонованих нами рівнянь (5) і (12) для обчислення потенціалів іонізації довільного ступеня і в довільному ізоелектронному ряду періодичної системи додаємо нижче таблицю 2, в якій зіставлені вираховані на підставі таблиці 1 та експериментально визначені потенціали іонізації по деяких рядах, що дослідженні можливо повніше. В 1-й графі містяться номери ізоелектронних рядів та символи елементів з індексами порядку іонізації, в 2-й графі подається одна експериментальна дата з посиланням на літературне джерело, і в дужках вказуються межі коливань існуючих інших даних без зазначення джерел; в 3-й графі наводяться вирахувані нами значення, і графа 4-та містить відхилення вирахуваних від експериментально визначених величин, причому для порівняння взяті, по можливості, дані з якогось одного джерела.

Таблиця 2

Порівняння експериментально визначених та вирахуваних за вказівками таблиці 1-ї величин потенціалів іонізації по деяких ізоелектронних рядах періодичної системи елементів

№ ряду, елемент	Експериментально визначено (eV)	Вираховано (eV)	Відхилення
2. He _I	24,46 [10]; (24,37—24,47)	24,46	-0,01
Li _{II}	75,26 [20]; (75,28—75,82)	75,24	-0,02
Be _{III}	153,11 [20]; (153,0—154,3)	153,07	-0,04

№ ряду, елемент	Експериментально- визначенено (eV)	Вираху- вано (eV)	Відхилення
B _{IV}	258,03 [20]; (258,1—261,4)	258,07	+0,04
C _V	390,02 [20]; (389,9—395,4)	390,15	+0,13
N _{VI}	549,08 [20]; (546,0)	549,24	+0,16
O _{VII}	735,22 [20]; (733,0—735,0)	735,77	+0,55
F _I	16,92 [15]; (16,7—18,6)	17,05	+0,13
Ne _{II}	41,02 [15]; (40,77—41,5)	40,88	-0,14
Na _{III}	71,31 [20]; (70,72)	71,47	+0,16
Mg _{IV}	108,77 [20]; (108,9)	108,84	+0,07
Al _V	153,11 [20]; (153,4)	152,97	-0,14
Si _{VI}	203,84 [20];	203,88	+0,04
Cl _I	12,96 [12]; (12,26—13,0)	12,415	-0,545
A _{II}	27,82 [8]; (27,49—28,30)	27,84	+0,02
K _{III}	46,5 [10]; (45,5—48,37)	46,275	-0,225
Ca _{IV}	67,0 [18]; (69,7—69,9)	67,72	+0,72
Sc _V	91,0 [18]; (97,0)	92,17	+1,17
Ti _{VI}	119,0 [18]; (128,0)	119,64	+0,64
V _{VII}	150,0 [18]; (163,5)	150,11	+0,11
Cr _{VIII}	184,0 [18]; (202,0)	183,60	-0,40
Mn _{IX}	221,0 [18]; (245,0)	220,09	-0,91
Fe _X	261,0 [18];	259,6	-1,40
Co _{XI}	304,0 [18];	302,11	-1,89
Ni _I	7,64 [15]; (7,61)	7,637	-0,003
Cu _{II}	20,34 [15]; (20,2—20,85)	20,69	-0,35
Zn _{III}	39,5 [20]; (42,5)	39,16	-0,34
Ga _{IV}	63,8 [20]; (63,9—67,06)	63,04	-0,76
Ge _V	93,0 [20]; (90—96,2)	92,34	0,66
As _{VI}	126,9 [20]; (130,106)	127,06	+0,16
Se _{VII}	165,5 [20]; (168,7)	167,19	+1,69
Br _{VIII}	208,8 [20]; (212,0)	212,74	+3,94
Kr _{IX}	256,6 [20]; (260,0)	263,71	(+7,11)
Pd _I	8,29 [12]; (8,3—9,5)	8,18 i 9,38	-0,12
Ag _{II}	21,4 [10]; (17,1—21,9)	17,44 i 22,14	-0,26
Cd _{III}	28,29 [1?]; (38,0—32,0)	38,29	0,0
In _{IV}	57,69 [19]; (53,0—57,8)	57,83	+0,14
Sn _V	81,09 [19]; (80,7)	80,75	-0,34
Sb _{VI}	107,29 [19]; (107,1)	107,06	-0,23
Te _{VII}	136,69 [19]; (136,5)	136,75	+0,06
I _{VIII}	169,29 [19]; (169,1)	169,83	+0,54
X _{IX}	205,09 [19]; (204,4)	206,3	+1,21
Ag _I	7,54 [20]; (7,542)	7,64	+0,1
Cd _{II}	16,84 [20]; (18,65)	16,99	+0,15
In _{III}	27,91 [20]; (27,86—27,9)	28,04	+0,13
Sn _{IV}	40,4 [20]; (39,4—40,57)	40,77	+0,27

№ ряду. елемент	Експериментально визначено (eV)	Вираху- вано (eV)	Відхилення
48.	Sb _v	55,5 [8]; (55,4)	55,19
	Te _{vii}	72,0 [20];	-0,31
	Cd _i	8,95 [8]; (8,9—8,96)	-0,69
	In _{ii}	18,81 [8]; (18,79)	-0,45
	Sn _{iii}	30,49 [8]; (30,5)	-0,12
	Sb _{iv}	43,91 [8]; (42,0—44,0)	+0,08
	Te _v	59,95 [8]; (60,0)	+0,24
			-0,53

Енергія зв'язку кожної закінченої електронної оболонки атома може бути підрахована за рівнянням

$$\sum I = \frac{13,54}{n^2} X (Z - Y) (Z - a) + C, \quad (18)$$

де Z — атомний номер, X — кількість електронів в розгляданій оболонці, Y — кількість електронів, що екранують, a — константа екранування і C — емпірична константа. Таблиця 3-я містить у собі значення величин, що входять в рівняння (18).

Таблиця 3

Значення величин, що входять в рівняння (18)

Рівень	n^2	X	Y	a	C
1s ²	1	2	0	0,624	+ 4,10
2s ² p ⁶	4	8	2	6,228	+130,00
3s ² p ⁶	9	8	10	11,672	- 63,15
3d ¹⁰	5	10	18	26,104	+628,90
4s ² p ⁶	12	8	28	27,673	-100,94
4d ¹⁰	8	10	36	41,790	+170,00
5s ² p ⁶	16	8	46	43,963	-114,50
4f ¹⁴ 5d ¹⁰	11	24	54	72,384	+3614,64
6s ² p ⁶	20	8	78	73,03	-141,15

Підрахована цим шляхом енергія зв'язку всіх електронів на 1 грам-атом складає для

$$\text{O} \quad 75,08 \text{ ат. од.}; \quad \text{Fe} \quad 1261,32 \text{ ат. од.}; \\ \text{Ne} \quad 128,86 \text{ ат. од.}; \quad \text{U} \quad 28442,00 \text{ ат. од.}$$

І атомна одиниця = 27,08 eV. Дані, що є в літературі для перших трьох елементів [4], добре погоджуються з підрахунками.

Наводячи вищеперераховані висновки з таблиці 1, ми підкреслюємо, що ні рівняння (12), ні таблиця 1 не можуть вважатися за вихідну точку для теоретичних побудов, поки вони самі не будуть теоретично суворіше обґрунтованими. Це обґрунтування можливе, коли тільки враховувати той факт, що, як уже вказувалося, експериментальні дані, охоплені рівнянням (12), становлять собою характеристику не індивідуальних, а статистичних атомів.

До цього питання ми повернемося в іншому дослідженні.

3. РЕЗОНАНСНІ РІВНІ, СПОРІДНЕННЯ АТОМІВ ДО ЕЛЕКТРОНА. ЕНЕРГІЯ УТВОРЕННЯ АНІОНІВ

Після опублікування Косселеем теорії електровалентності міцно укорінився погляд на аніони, як на системи, конфігурація електронної оболонки яких подібна до конфігурації оболонки найближчих наступних інертних газів. Коли б це було насправді, то аніони мусили б входити до складу ізoeлектронних рядів відповідних інертних газів, отже, енергія електроспоріднення, принаймні для водню та галогенів, могла б докладно обчислятись за допомогою рівняння (12). Перевівши цю просту екстраполяцію за рівняннями для рядів інертних газів, покладаючи скрізь $b=0$ та збільшуочи навіть константу екранування на 0,25 за рахунок відсутності спаровування приєднаного електрона, ми одержимо величину електроспоріднення для водню 10, 15 eV, а для галогенів лише трохи менші значення, ніж їх власні потенціали іонізації першого ступеня. Це гостро суперечить літературним даним, одержаним, правда, непрямими методами.

Відомо, що єдиним експериментальним методом визначення величин електроспоріднення є цикл Борна — Габера — Файнса, коли вважати правильними величини енергії кристалічної гратки, що входять в розрахунок. Надійними слід вважати одержані цим шляхом такі величини: F⁻ 95,3K; Cl⁻ 86,5K; Br⁻ 81,5K; I⁻ 74,2K. Нещодавно Іонов та Дукельський одержали трохи інші значення електроспоріднення галогенів: F⁻ 95K; Cl⁻ 86K; Br⁻ 84K; I⁻ 76K. Теоретичні розрахунки інших авторів у цілому дають близькі до наведених наслідки.

Вважаємо до речі вказати тут на той знаменний факт, що потенціали іонізації перших резонансних рівнів галогенів дуже близькі своїми значеннями до наведених вище величин електроспоріднення цих елементів. Так, для фтору напруження збудження рівні 12,66 та 12,94 eV [20], потенціал іонізації нормальногого атома виносить від 16,7 до 18,6 eV, звідси потенціали іонізації збудженого атома рівні від 3,76 до 5,94 eV та від 86,68 до 136,9 K. Подібні підрахунки дають для Cl 92,21 та 85,29 K, для Br 91,75; 87,60 та 76,07 K.

Наведений тут близький збіг величин електроспоріднення галогенів з потенціалами іонізації їх збуджених атомів, на нашу думку, не випадковий: Він вказує, що аніони можуть утворюватись через приєднання електрона до збудженого атома, причому на рівні збудження одержується пара електронів. Такі аніони слід позначати терміном поляризованих аніонів. Утворення поляризованих аніонів відбувається при сполученні галогенів з двовалентними елементами, як, наприклад, з магнієм, кальцієм тощо. Елементи з вищою валентністю або з великою енергією зв'язку власних електронів взагалі можуть не пропускати утворення іонного сполучення.

Неполяризовані аніони можуть утворитися, очевидно, тільки при сполученні галогена з елементами, що мають слабо зв'язані валентні електрони, от-як лужні метали. В цьому випадку аніон становитиме собою нейтральний атом, у якого на найближчому резонансному рівні зв'язується приєднаний електрон. Коли це справді так, то, наприклад, аніон фтору за своєю конфігурацією мусить бути подібним до збудженого атома Ne, збудженого катіона Na^+ і так далі по ізоелектронному ряду. Застосовуючи для цього ряду рівняння (12) з $b=0$, одержимо для неполяризованого аніона фтору енергію електроспоріднення коло 4,1 eV, або 94,51 K. Це значення вже добре погоджується з величиною, одержаною з циклу Борна, що й зрозуміло, бо поляризуvalна дія катіонів лужніх металів в кристалічній гратці може вважатися рівною нулеві. Сказане тут про галогени стосується і до всіх інших аніоноутворюючих елементів.

Нагадаємо, що знання енергії зв'язку електрона в аніоні дозволяє за рівнянням (16) визначити радіус аніона; навпаки знаючи радіус аніона, можна знайти величину електроспоріднення. Так, наприклад, радіус поляризованого аніона фтору пересічно рівний 1,55 Å, а радіус неполяризованого аніона фтору дорівнює 1,75 Å. Коли радіус аніона хлору рівний 1,81 Å (Гольдшмідт), то величина електроспоріднення хлору мусить бути рівною 91,22 K.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бор Н. Три статьи о спектрах и строении атомов (1923).
2. Бриллюен Л. Атом Бора (1935).
3. Гейзенберг, Шредингер, Дирак. Современная квантовая механика (1934).
4. Гельман Г. Г. Успехи химии, в. 10, 1373 (1936).
5. Диброва А. Ж. Эксп. и теор. физики, 8, 805 (1938).
6. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры, 1, 88 (1926).
7. Ионов и Дукельский. Ж. Эксп. и теор. физики, 10, 12 (1940).
8. Кальман и Розен. Усп. физ. наук, XII, в. 1, 103.
9. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул, 32 (1946).
10. Крониг Р. Оптические основы теории валентности, 78 (1937).

11. Рабинович и Тило. Периодическая система элементов, 348 (1934).
 12. Сборник физических констант, 383, 407 (1937).
 13. Стиллвелл Ч. У. Успехи химии, VI, в. 9, 1142 (1937).
 14. Сыркин и Дяткина. Химическая связь и строение молекул, 51 (1946).
 15. Тейлор Х. С. Физическая химия, II, 1162 (1936).
 16. Френкель Я. Волновая механика (1935).
 17. Фриш С. Э. Атомные спектры (1933).
 18. Edlén B. C. 1937. I, 3920.
 19. Krüger и Shoupp. C. 1934. II, 2500.
 20. Landolt-Börgnstein. Phys.-Chem. Tab., Erg. B. III, 2 T., 871 (1935).
 21. Rao K. R. C. 1932. I, 633.
-

А. ДИБРОВА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ.

Р е з ю м е

После весьма сжатого обзора состояния вопроса об экспериментальных и теоретических методах определения потенциалов ионизации даны уравнения (5, 12, 13) для быстрого расчета потенциалов ионизации по изоэлектронным рядам для всех элементов периодической системы. Приведена подробная таблица 1, содержащая значения всех констант, входящих в вышеуказанные уравнения.

Установлена зависимость между «истинными» радиусами атомов и ионов, с одной стороны, и соответствующими потенциалами ионизации, с другой стороны, в виде уравнения (16).

Приведена таблица 2 с сопоставлением экспериментальных и вычисленных величин потенциалов ионизации в семи изоэлектронных рядах.

Дано эмпирическое уравнение (18) и таблица 3 для подсчета суммарной энергии связи каждого отдельного законченного электронного уровня в любом атоме.

Намечен метод определения энергии сродства атома к электрону по величинам резонансных потенциалов.

Кафедра физической химии.

Работа поступила 17. IV. 1947 г.