

Werk

Label: Article

Jahr: 1934

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?31311028X_0063|log138

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

ČÁST FYSIKÁLNÍ

O modifikaci Moseleyho zákona pro prvky stabilní konfigurace.

V. Dolejšek.

(Došlo 20. března 1934.)

V pracích publikovaných s mými spolupracovníky studovali jsme, jak přesně je platný zákon Moseleyho a je-li možno empiricky najít takovou modifikaci, která by vystihovala průběh celým periodickým systémem prvků. Chci uvést pouze původní tvar rovnice, který jsme dostali v práci s Dr. Pestrecovem.¹⁾ Je to tvar

$$\nu/R = a + bN + cN^2 + dN^3 + eN^4.$$

Počítali jsme průběh této rovnice (kde N je atom. číslo prvku, a, b, c, d, e empirické konstanty) tak, aby difference hodnot měřených a hodnot počítaných z této rovnice, t. j. $\Delta \frac{\nu}{R} = \frac{\nu}{R_{\text{poč.}}} - \frac{\nu}{R_{\text{měř.}}}$, jako funkce atomového čísla nejevila žádný systematický chod stoupající nebo klesající. Výhoda této modifikace Moseleyho zákona spočívá v tom, že je možno nanést graficky v libovolném měřítku difference mezi hodnotami počítanými a měřenými a ve sporných případech studovati tak nejen přesnost zákona Moseleyho, nýbrž i správnost hodnot měřených.²⁾

Pro srovnání se semiteoretickou rovnicí Sommerfeldovou a modifikací Bohr-Costerovou uvedli jsme tuto rovnici na tvar

$$\frac{\nu}{R} = e(N - \delta)^4 + f(N - \gamma)^2 + a^*,$$

a to pro K -niveau,³⁾ při čemž po dosazení numerických hodnot se ukázalo, že absolutní člen a^* lze zanedbat, takže formálně se tvar naší rovnice shoduje s rovnicí semiteoretickou fyzikálně zdůvodněnou. Po zavedení příslušných fyzikálních konstant ukázala se i číselná shoda s teoretickou částí rovnice.

¹⁾ V. Dolejšek - K. Pestrecov: Comptes Rendus, 188, 164, 1929; Zs. f. Phys., 53, 566, 1929.

²⁾ M. Siegbahn - V. Dolejšek: Zs. f. Phys., 10, 159, 1922.

V. Dolejšek - M. Valouch: Bulletin de l'Acad. des Sciences de Bohême, 1928, č. 47.

³⁾ V. Dolejšek - K. Pestrecov: Phys. Zsft., 30, 898, 1929.

Průběh hodnot K -niveau byl takovou rovnicí vystižen úplně v přesnosti pozorovacích chyb.⁴⁾ Pouze u nižších prvků se ukázaly některé nepravidelné difference. Proto jsme s Dr. Pestrecovem měřili znovu v těchto místech a vyloučením vlivu chemické vazby na hodnoty K -niveau tím, že jsme uvažovali pouze volné prvky ve stavu pevném nesloučené, snížili jsme nepřesnost hodnot u těchto nižších prvků, kde se jejich chemická vazba značně projevuje, jak ukázali Lind, Coster, Chamberlain a jiní autoři. Odchyly takového tohoto hodnot měřených prvků nulvalentních od hodnot počítaných jako funkce atomového čísla ukázaly určitou periodicitu a nepřesahovaly nikdy náhle čili „nespojité“ nad mez přesnosti tak, jak se původně zdálo (plynulý průběh Moseleyho zákona). Kdy taková náhlá „diskontinuita“ může nastati, ukázal V. Kunzl⁵⁾ tím, že studoval průběh takového tohoto prvků při nejvyšší možné jejich valenci u K -niveau a L -niveau.

O reálnosti těchto variací, které tímto způsobem byly pozorovány, nelze přirozeně předem nic říci, neboť mohly by býti zapříčiněny rozdílem mezi křivkou skutečnou zákona Moseleyho a empirickou křivkou námi udanou. Že tomu tak není, je viděti z toho, že se ukazuje více periodických variací mezi hodnotami měřenými a počítanými, než by bylo možno očekávati z rozdílu křivky čtvrtého stupně a křivky skutečné Moseleyho zákona. Kromě toho je viděti, že nulové body (t. j. prvky, pro něž difference mezi hodnotami počítanými a měřenými je nulová) se nalézají v okolí prvků význačných pro periodický systém. Takových nulových bodů je devět a to prvky nulté a osmé grupy, jejich konfigurace podle Bohrova schematu budování prvků periodického systému je stabilní. Jak ukázal Pestrecov⁶⁾ ve své disertační práci, je výhodnější pro určování koeficientů naší křivky voliti tyto prvky periodického systému jako východisko při stanovení koeficientu naší křivky přímo některé z uvedených devíti prvků. (Pozn.: Poněvadž prvky nulté grupy jsou plyny, je nutno bráti v úvahu hodnoty interpolované místo hodnot měřených, poněvadž hodnoty prvků ostatních jsou měřeny ve stavu pevném a ne ve stavu plynném.) To znamená, že naše křivka čtvrtého stupně platí (eventuálně ve tvaru bikvadratickém se čtyřmi koeficienty) pro devět prvků stabilních nulté a osmé grupy. Při stanovení průběhu pro K -niveau není možno říci, zda zbývající prvek stabilní osmé grupy (t. j. v okolí platinových kovů) se nachází na této křivce,

⁴⁾ V. Dolejšek - K. Pestrecov: Zs. f. Phys., I. c.

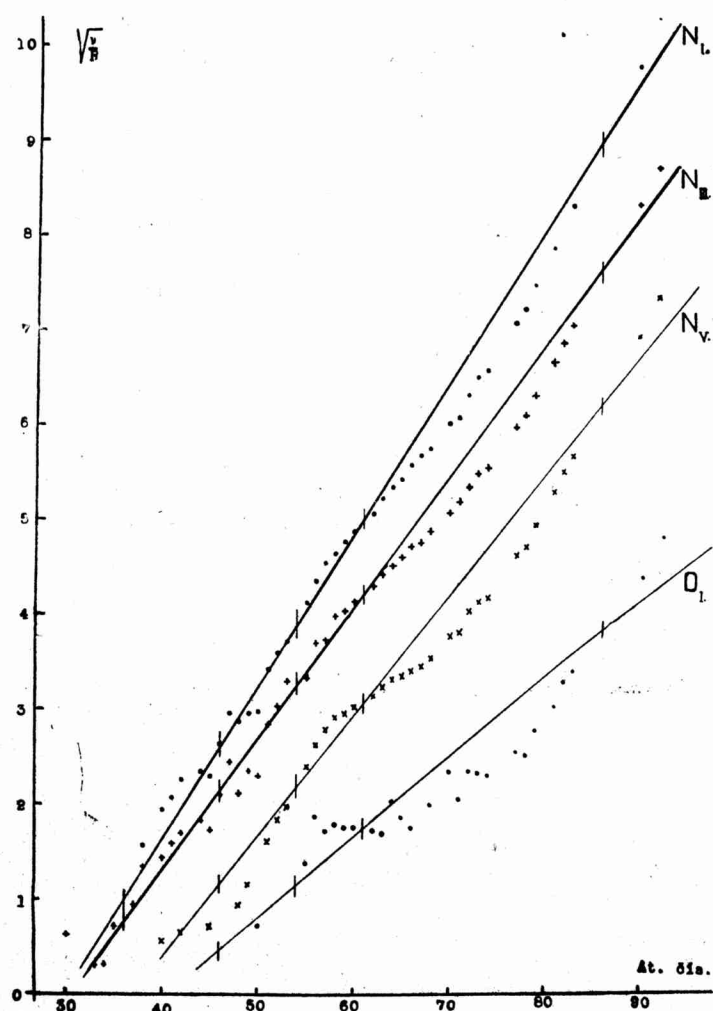
⁵⁾ V. Kunzl: Publications de la fac. des Sc. de l'Univ. Charles, č. 130, 1930.

V. Kunzl: Collection, 5, 214, 1932.

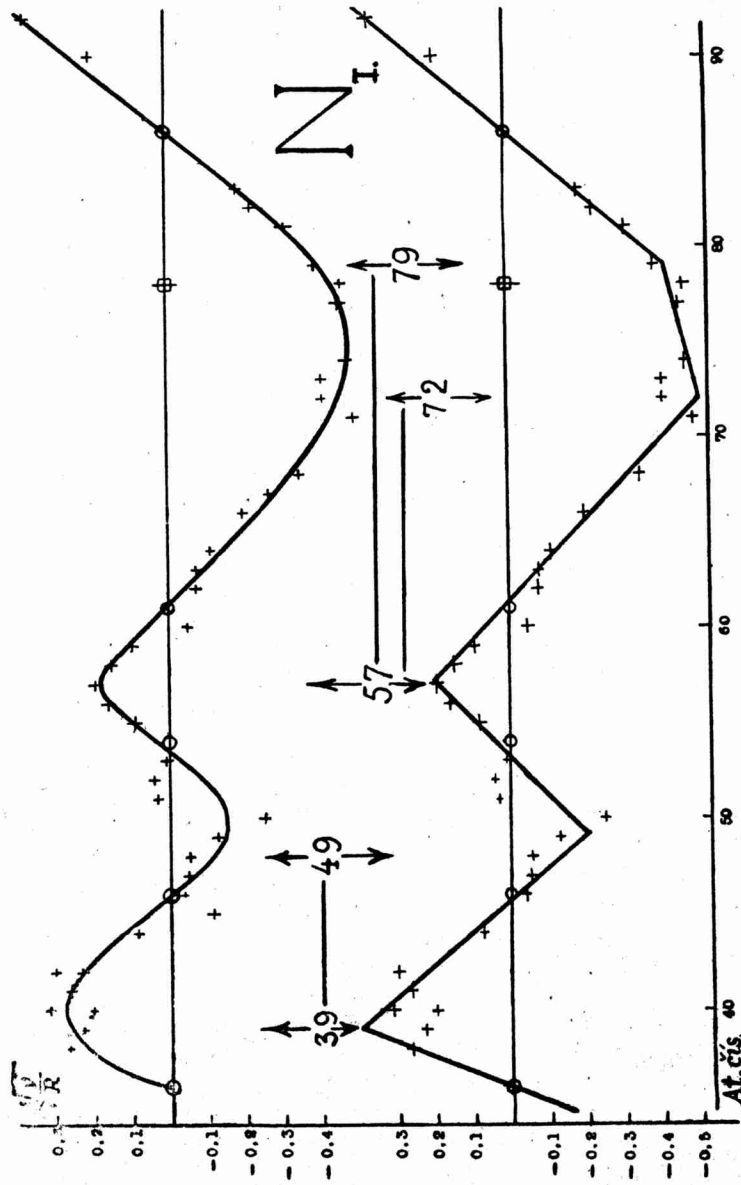
⁶⁾ K. Pestrecov: Publications de la fac. des Sc. de l'univ. Charles, čís. 90, 1929.

avšak Pestrecovovo studium u L -niveau a M -niveau ukázalo, že tento prvek tvoří u všech niveaux výjimku.

Z novějších výsledků měření je zřejmo, že naše modifikace Moseleyho zákona (daná s Dr. Pestrecovem) se ukazuje zvláště jednoduchou pro vyšší niveau, t. j. pro niveau M_V , a všechny N a O -niveau. Pro tato niveaux zmizí totiž v naší rovnici členy čtvrtého a třetího stupně. To znamená, pro stabilní prvky



Obr. I.



Qbr. 2,

(nulté a osmé grupy) Moseleyho zákon v původním tvaru bez jakékoliv korekce je přesně platný, čili pro stabilní prvky je $\sqrt{\nu/R}$ lineární funkcí atomového čísla.

Poněvadž celková energie N a O -niveau je menší než niveaux ostatních, je možno přímo nanést graficky její hodnoty a pozorovati skutečný jejich průběh bez našeho způsobu pozorování. Na grafu č. 1 je patrný takový průběh hodnot $\sqrt{\nu/R}$. Z grafu je viděti, že přímka vedená takovými stabilními prvky protíná pětkrát skutečný průběh Moseleyho zákona, to znamená při týchž prvcích, jako tomu bylo při stanovení průběhu K , L a M -niveau křivkou čtvrtého stupně. Stejně i v tomto případě u N -niveau je patrné, že prvky v okolí platinových kovů (78) jeví opět stejné výjimky jako v průběhu K nebo M -niveaux. Jako N_I -niveau se chová stejně N_{II} , N_{III} , N_{IV} , N_V -niveau a O_I -niveau. (Pro N_{VI} a N_{VII} -niveau není dostatek hodnot měřených, takže nelze dosud nic bezpečného o nich říci.) Aby graf byl přehlednější, nejsou tam nanášena niveau N_{II} a N_{IV} , jichž průběh je velmi blízký N_{III} a N_V , a přehlednost grafu by se ztrácela. Odchylky od tohoto lineárního průběhu můžeme přirozeně i tentokrát u N -niveaux lépe pozorovati způsobem, jako jsme to činili dříve, t. j. nanášením graficky jako funkce atomového čísla rozdílů takového lineárního průběhu a hodnot měřených:

$$\Delta\sqrt{\nu/R} = \sqrt{\nu/R_{\text{cal}}} - \sqrt{\nu/R}.$$

Z grafu č. 2 vidíme, že odečtením takového lineárního průběhu $\sqrt{\nu/R}$ zůstaly nám periodické variace jako dříve u K , L , M -niveaux, při křivce čtvrtého stupně. V tomto případě, když jsme odečetli lineární průběh, můžeme blíže srovnati tyto odchylky s výsledky, které obdrželi Bohr a Coster ve svých pracích. Podobným způsobem postupoval Sakae-Idei⁷⁾ ve své práci.

Sakae-Idei podle jeho slov modifikoval naši metodu tím způsobem, že místo křivky vystihující průběh prvků pro celý periodický systém odečetl lineární průběh vystihující zhruba průběh prvků pouze pro dotýčný úsek. Rozdílly tyto nanášel graficky a tím způsobem sledoval detailně změny na význačných místech periodického systému, jak je předpověděli ve svých pracích Bohr, Coster a j. Poněvadž tento lineární průběh $\sqrt{\nu/R}$ byl ovšem libovolně určen, mohl sledovati blíže tyto změny na některých místech periodického systému, ne však celkový charakter průběhu, jak je tomu v našem případě. Z grafu č. 2, kde je odečten lineární průběh pro prvky stabilní, je patrné, že není žádný systematický chod odchylek ostatních prvků, nýbrž že tyto odchylky jako funkce atomového čísla ukazují pouze periodické variace, jak jsme již

⁷⁾ Sakae-Idei: Science Reports of the Tohoku Imperial University, 19, 641 a 651, 1930, 19, 560, 1930.

dříve ukázali, a které Sakae-Idei jeho metodou nemohl pozorovat. Při bližším rozboru těchto periodických variací je patrné, že energie prvků následujících grupy nulté (na př. at. č. 36, 54 a 86) mají větší energii než je taková, která by právě resultovala ze zákona Moseleyho, platného pro prvky stabilní. Tyto odchylky nejsou největší pro prvky osmé grupy (také stabilní), nýbrž právě pro tyto prvky jsou nulové, stejně jako pro prvky grupy nulté. Energie prvků následujících po osmé grupě je menší, než jak by plynulo ze zákona Moseleyho v naší modifikaci. V tomto směru konfigurace stabilní grupy nulové a grupy osmé ukazují tedy různý charakter, neboť jednou u prvků následujících po takové konfiguraci stabilní se ukazuje zvětšení přírůstku energie oproti normálnímu přírůstku plynoucímu z lineárního Moseleyho zákona, po druhé naopak se ukazuje zmenšení přírůstku energie, a to u prvků následujících grupu osmou. Největší přírůstek energie oproti přírůstku, jaký by plynul z Moseleyho zákona při postupném budování periodického systému, se ukazuje v sousedství prvku at. čís. 39 a největší zmenšení přírůstku se ukazuje v sousedství prvku at. čís. 49. Tyto dva prvky s maximální variací jsou kromě toho charakteristické prvky podle Bohr-Costera pro průběh Moseleyho zákona.

Stejně je tomu po prvku at. čís. 54 nulté grupy, kde se ukazuje opět přírůstek energie, který dostupuje maxima v sousedství charakteristického prvku podle Bohr-Costera (at. čís. 57), odtud se začne přírůstek zmenšovati, prochází nulovým bodem křivky v okolí prvku at. č. 61 (počátek vzácných zemin, kladený do osmé grupy) a dosahuje největšího zmenšení přírůstku energie v okolí charakteristického prvku at. č. 72, kde trvá tento přírůstek až k prvku at. č. 79 (rovněž charakteristický), odkud nastává zmenšení a podobně u dalšího prvku nulté grupy at. č. 86 stává se variace nulovou. Význačné prvky podle Bohr-Costera, v této práci uvedené, při nichž nastávalo maximum přírůstku a minimum, vyznačují se tím, že při nich začíná (maximum přírůstku), resp. končí (minimum přírůstku) budování některé vnitřní grupy elektronické. Podle Bohr-Costera průběh mezi těmito jednotlivými úseky je lineární. Poněvadž pro prvky stabilní odečtli jsme nyní rovněž lineární průběh a to v hodnotách $\sqrt{\nu/R}$, je možno v tomto případě pro N -niveaux srovnati tyto periodické variace plynoucí z naší práce s výsledky Bohr-Costerovými, neboť je-li podle Bohr-Costera průběh Moseleyho zákona lineární v $\sqrt{\nu/R}$ pro určitý úsek a jeví náhlé zlomy na právě uvedených místech, pak i v tomto případě odchylky na grafu 2 nanesené musí jako funkce atomového čísla jevití lineární průběh. Z tohoto grafu je však též patrné, jaká je souvislost mezi zlomy Bohr-Costerovými periodického systému a našimi periodickými variacemi. Zlomy, v nichž nastává budování