

Václav Dolejšek

O modifikaci Moseleyho zákona pro prvky stabilní konfigurace

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 63 (1934), No. 8, 260--266

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122553>

## Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1934

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

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.<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

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,<sup>3)</sup> 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.

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

<sup>2)</sup> 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.

<sup>3)</sup> V. Dolejšek - K. Pestrecov: Phys. Zsft., 30, 898, 1929.

Průběh hodnot  $K$ -niveau byl takovou rovnicí vystižen úplně v přesnosti pozorovacích chyb.<sup>4)</sup> Pouze u nižších prvků se ukázaly některé nepravidelné diference. 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. Odchytky takovýchto 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. Kunzl<sup>5)</sup> tím, že studoval průběh takovýchto 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 diference 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, jichž konfigurace podle Bohrova schematu budování prvků periodického systému je stabilní. Jak ukázal Pestrecov<sup>6)</sup> 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,

<sup>4)</sup> V. Dolejšek - K. Pestrecov: Zs. f. Phys., 1. c.

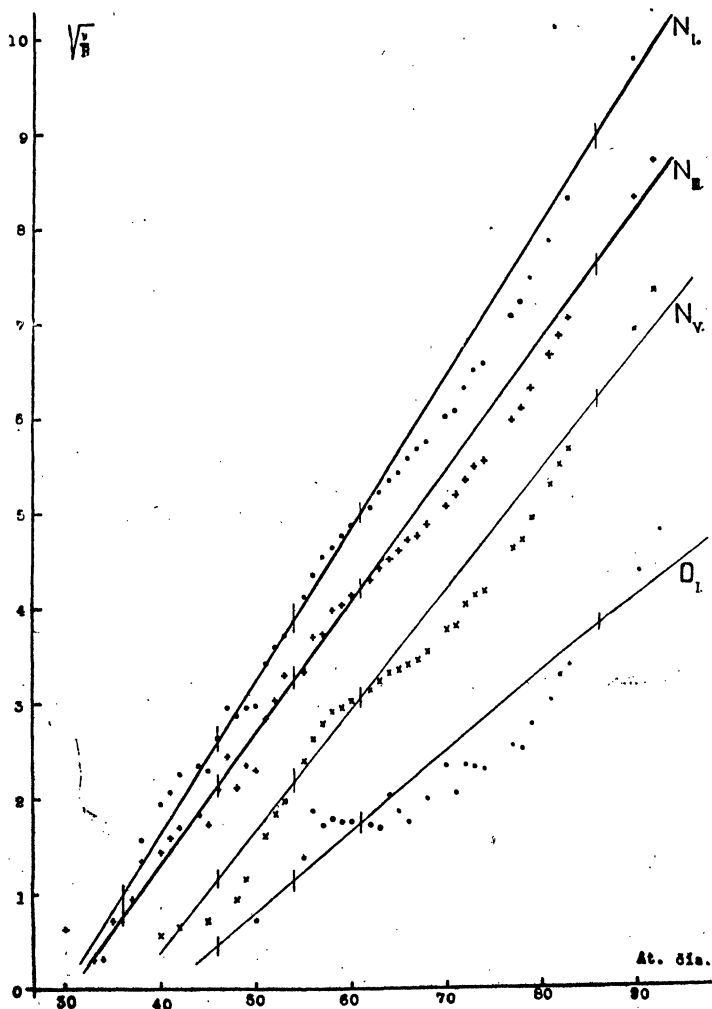
<sup>5)</sup> V. Kunzl: Publications de la fac. des Sc. de l'Univ. Charles, č. 130, 1930.

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

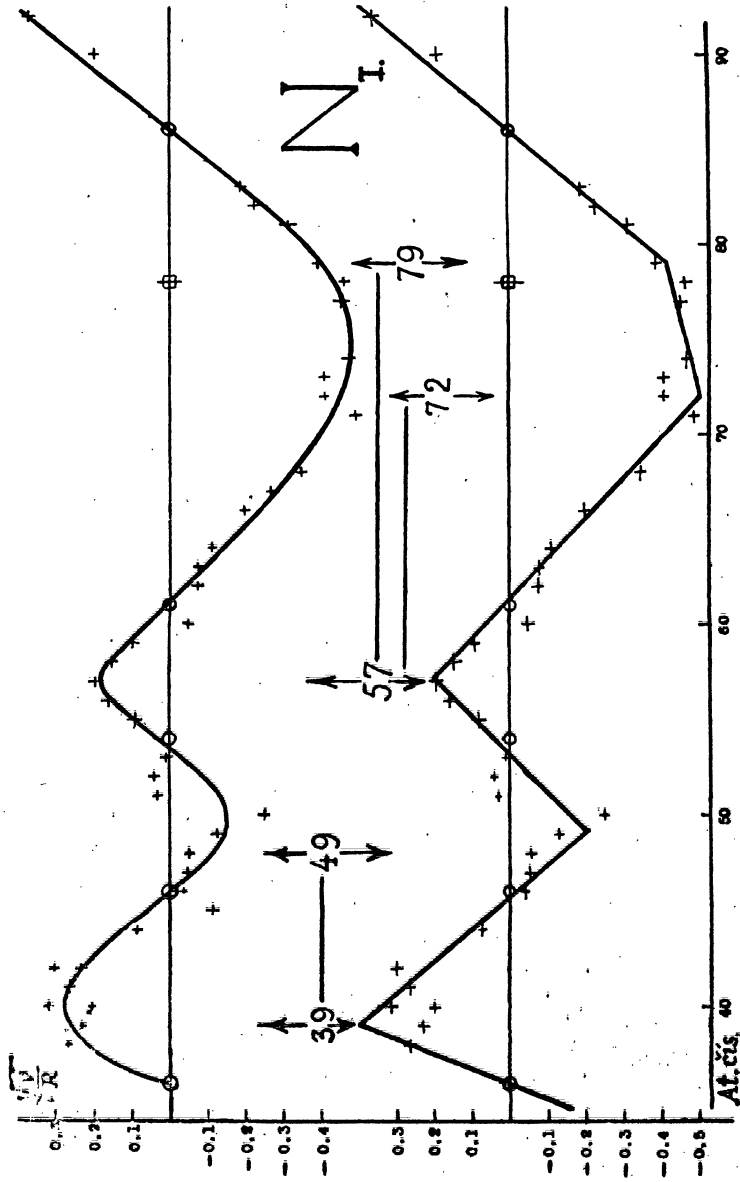
<sup>6)</sup> K. Pestrecov: Publications de la fac. des Sc. de l'univ. Charles, čís. 90, 1929.

avšak Pestrecovo studio 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. 1.



Qbr. 2.

At. čís. 40

(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 niveau 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  $M$ -niveau. 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 nanesena niveau  $N_{II}$  a  $N_{IV}$ , jichž průběh je velmi blízký  $N_{III}$  a  $N_V$ , a přehlednost grafu by se ztrácela. Odchytky od tohoto lineárního průběhu můžeme přirozeně i tentokrát u  $N$ -niveau lépe pozorovati způsobem, jako jsme to činili dříve, t. j. nanesením 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  $K$ ,  $L$ ,  $M$ -niveau, při křivce čtvrtého stupně. V tomto případě, když jsme odečetli lineární průběh, můžeme blíže srovnati tyto odchytky s výsledky, které obdrželi Bohr a Coster ve svých pracích. Podobným způsobem postupoval Sakae-Idei<sup>7)</sup> 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 dotčený 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 odchytky jako funkce atomového čísla ukazují pouze periodické variace, jak jsme již

<sup>7)</sup> Sakae-Idei: Science Reports of the Tohōku 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 jevíti 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

vnitřní dráhy elektronické, jeví se jako zmenšení energie proti energii, jaká by byla u stabilních prvků. Pro žádnou jinou grupu periodického systému není možné, co jak patrně platí současně pro dvě grupy, obě vyznačující stabilní konfiguraci. Z grafu č. 2 možno porovnat, do jaké míry jeví jednotlivé úseky našich periodických variací a náhlé zlomy na charakteristických místech periodického systému a jak souvisí s maximy našich variací. Zřejmé je, že v naší modifikaci charakteristická místa periodického systému nevystupují v průběhu samém, ale v periodických variacích. Možno tudíž označiti tyto periodické variace, stejně jako variace v našich předchozích pracích při studiu křivky vyššího stupně, jako odchylky průběhu, který platí pro prvky stabilní konfigurace. Detailnější studium takových míst vyplývající z výše uvedeného vztahu bude podáno po získání potřebného experimentálního materiálu.

\*

### Sur la modification de la loi de Moseley.

(Extrait de l'article précédent.)

L'auteur et M. Pestrecov ont donné une modification de la loi de Moseley pour les neuf éléments de la configuration stable (les éléments de la groupe huit à l'exception des éléments No. at. 78) à l'aide de la courbe du quatrième degré. Dans ces travaux ils ont montré quelques conséquences, résultantes de la modification citée. Dans ce travail l'auteur a démontré à l'aide de la modification citée que pour le niveau supérieur et c'est p. ex. pour tous les niveaux  $N$ , la loi de Moseley est valable pour tous les éléments cités avec la configuration stable dans un état simple linéaire, cela veut dire que la courbe du quatrième degré pour la valeur  $\nu/R$  donnant l'allure pour les éléments stables pour les niveaux  $K$ ,  $L$  et  $M$  se simplifie au cas de niveau  $N$  à la courbe du deuxième degré. Même dans ce cas l'élément du No. at. 78 fait l'exception, car il n'est pas placé sur l'allure valable pour les éléments stables. L'allure des valeurs  $\sqrt{\nu/R}$  pour les éléments stables pour le niveau  $N$  est donc une fonction linéaire du numéro atomique.

Pour les autres éléments les différences des valeurs mesurées de valeurs calculées de l'allure linéaire montrent pour les autres éléments des variations périodiques, qui sont maximales justement aux lieux caractéristiques du système périodique d'après le travail MM. Bohr et Coster par ce fait que la formation d'une certaine groupe interne électronique commence (ce qui se manifeste dans notre cas comme maximum de la variation de l'accroissement) par rapport à l'allure linéaire, ou qu'un certain niveau électronique complète sa formation (ce qui se manifeste comme maximum de décroissement par rapport à l'allure linéaire citée). Le résultat cité pour le niveau  $N$  montre le rapport simple entre les éléments stables du système périodique et entre les éléments caractéristiques d'après MM. Bohr et Coster.