

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПОД РЕДАКЦИЕЙ  
П. П. ЛАЗАРЕВА и Э. В. ШПОЛЬСКОГО

---

---

ТОМ VIII

ИЮЛЬ—АВГУСТ

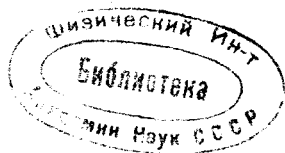
ВЫП. 4

---

---

## СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
<i>И. А. Каблуков. С. Аррениус и его теория электролитической диссоциации . . . . .</i>	427
<i>А. Ф. Иоффе. Механические свойства кристаллов . . . . .</i>	441
<i>К. Дэвисон. Волны ли электроны? . . . . .</i>	483
<i>Дж. Франк. Уровни энергии атомов и молекул и химическая связь . . . . .</i>	510
<i>А. А. Михалов. Вырывание электронов сильным электрическим полем . . . . .</i>	533
<i>Библиография А. Эддингтон—Звезды и атомы. Н. Идельсон; Н. Идельсон—Уравнительные вычисления по способу наименьших квадратов. Б. Лейнберг . . . . .</i>	549



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО РСФСР

## ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ

Отв. ред. А. Ф. Иоффе и П. П. Лазарев

### Программа журнала:

а) оригинальные статьи (оптика и оптотехника, рентгенология и рентготехника, прикладная акустика, биологическая физика, радио-телеграфия и др.), б) обзоры по основным вопросам прикладной физике, в) лабораторная техника, г) библиография.

**ВЫХОДИТ 4 КНИГИ В ГОД**

### Подписная цена:

на год — 8 рублей, на полгода — 4 рубля 50 копеек

### В рассрочку:

при подписке — 5 руб., при получении 2-й книги — 3 руб.

## ЖУРНАЛ РУССКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

### ЧАСТЬ ФИЗИЧЕСКАЯ

Отв. ред. А. Ф. Иоффе

В журнале помещаются исключительно оригинальные статьи научного характера по вопросам теоретической и экспериментальной физики.

**ВЫХОДИТ 6 КНИГ В ГОД**

### Подписная цена:

на год — 10 рублей

### Рассрочка платежа:

при подписке — 4 руб., по получении 1-й книги — 3 руб., 2-й книги — 3 руб.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ: Москва, Центр, Рождественка, 4, Госиздат. Тел. 4-87-19, Ленинград, пр. 25 Октября, 28. Тел. 5-48-06, в книжных магазинах, отделениях и филиалах Госиздата и у уполномоченных, снабженных специальными удостоверениями на право приема подписки.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО РСФСР

НОВАЯ КНИГА  
**ТАБЛИЦЫ  
ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ**

СОСТАВИЛИ:

Н. И. Добронравов, Я. Г. Дорфман, А. Н. Загулин, Н. И. Идельсон,  
П. П. Кобеко, В. Н. Кондратьев, М. И. Корсунский, И. В. Курчатов,  
Б. Я. Пинес, Н. Я. Селяков, Н. Н. Семенов, К. Д. Синельников,  
П. С. Тартаковский, С. Э. Фриш, Э. П. Халфич.

Обработал Я. Г. Дорфман, под редакцией акад. А. Ф. Иоффе.

СОДЕРЖАНИЕ:

1. **Общий отдел** (сост. Я. Г. Дорфман). 2. **Кристаллы** (сост. М. И. Корсунский и Н. Я. Селяков). 3. **Упругие и механические свойства твердых тел** (сост. Б. Я. Пинес). 4. **Теплота** (сост. Н. И. Добронравов, А. Н. Загулин, Н. Н. Семенов). 5. **Спектроскопия, ионизационные потенциалы и оптика** (сост. В. Н. Кондратьев и С. Э. Фриш). 6. **Оптика рентгеновых лучей** (сост. М. И. Корсунский и Н. Я. Селяков). 7. **Термоионный и фотоэлектрический эффект** (сост. П. С. Тартаковский). 8. **Электропроводность** (сост. П. П. Кобеко, И. В. Курчатов, К. Д. Синельников). 9. **Термоэлектричество и гальванические цепи** (сост. П. П. Кобеко). 10. **Диэлектрическая постоянная** (сост. П. П. Кобеко, И. В. Курчатов, К. Д. Синельников). 11. **Магнетизм** (со т. Я. Г. Дорфман). 12. **Радиоактивность** (сост. Э. П. Халфич). 13. **Акустика** (со т. Я. Г. Дорфман). 14. **Астрономические, астрофизические и географические данные** (сост. Н. И. Идельсон). 15. **Единицы мер** (сост. Я. Г. Дорфман).

**Из предисловия.** Предлагаемая книга по мысли составителей должна быть рабочим справочником. При составлении ее мы естественно пользовались данными капитальных сборников и примером рабочих справочников, изданных за границей. Мы решили составить справочник таким образом, чтобы в нем нашли себе отражение как фундаментальные константы „старой“ физики, так и константы атомной физики, причем, разумеется, из всех существующих данных надо было выбрать наиболее необходимые и достоверные. Желая сделать книгу понятной всякому начинающему, мы решили снабдить большую часть таблиц краткими пояснительными введениями.

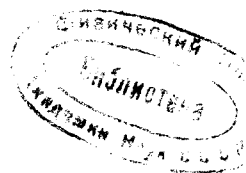
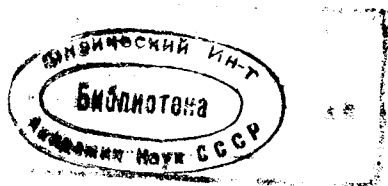
Для быстрого нахождения данных в книге имеется подробный систематический указатель.

Стр. 273.

Ц. 4 р. 25 к., в переплете 5 р.

ПРОДАЕТСЯ ВО ВСЕХ МАГАЗИНАХ И КИОСКАХ ГОСИЗДАТА

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



## С. АРРЕНИУС И ЕГО ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ <sup>1)</sup>.

*П. А. Каблуков, Москва.*

На мою долю выпала почетная и печальная обязанность поделиться с вами воспоминаниями о своем учителе — славном шведском ученом Сванте Августе Аррениусе, скончавшемся 2 октября 1927 г. Имя Сванте Аррениуса вместе с именами Вант Гоффа и В. Оствальда знаменует начало новой эпохи в истории физической химии.

Я кратко сперва изложу как бы послужной список С. Аррениуса, а затем остановлюсь на истории возникновения теории электролитической диссоциации, прославившей имя С. Аррениуса. В нашем собрании нет надобности излагать эту теорию, произведшую переворот в учении о растворах и вошедшую в учебники.

Сванте Август Аррениус родился в Упсале 19 февраля 1859 г. Поступил в университет в Упсале в 1876 г. В 1884 г. защитил докторскую диссертацию, в которой мы находим зародыш теории электролитической диссоциации. (Об этой диссертации мы скажем более подробно далее.) В 1884 г.

<sup>1)</sup> Речь, прочитанная 16 февраля 1928 г. в соединенном заседании ученых обществ Москвы, посвященном чествованию памяти Сванте Аррениуса. При составлении этой речи источниками служили, кроме работ Аррениуса, следующие труды: П. И. Вальден. Двадцатипятилетие теории электролитической диссоциации и неводные растворы. Москва 1919 г. Ernst Cohen. I. H. van't Hoff. Sein Leben und Wirken., M. A. Блох. Жизнь и творчество вант Гоффа. Пгг. 1923 г.

получает место доцента физики в Упсальском университете. В 1836 г. он командирован шведской Академией наук за границу и в течение 1836—1839 гг. работает у В. Оствальда в Риге, затем в Лейпциге, у Кольрауша в Вюрцбурге, у Больцмана в Граце и посещает Вант Гоффа в Амстердаме. В 1891 г. получает место преподавателя физики в университете в Стокгольме, а в 1895 г. — кафедру физики там же, в 1897—1903 гг. избирается ректором, в 1902 г. получает медаль Дэви, в 1903 г. — Нобелевскую премию. Ему была предложена должность профессора в берлинской Академии наук, но он получает место директора Нобелевского института и остается до самой кончины в Стокгольме.

Таков краткий послужной список С. Аррениуса. Переходим теперь к истории возникновения теории электролитической диссоциации.

„Мой учитель химии, проф. Клеве, во время своих лекций указывал, — вспоминает Аррениус, — что невозможно определить молекулярный вес таких веществ, которые, подобно тростниковому сахару, не переходят в газообразное состояние. Я понял, что в этом кроется большой недостаток, устранение которого может принести химии большую пользу. В это время Рауль производил свои классические работы, которые мне были неизвестны. Определение электропроводности солей в растворах, содержащих, наряду с водой, большое количество непроводников, казалось мне, могло бы дать ключ к определению молекулярного веса, исходя из принципа, что сопротивление электролитического раствора тем больше, чем больше молекулярный вес растворителя. При более подробном исследовании электропроводности я обратил внимание на проводящую часть молекулы соли“.

Таким образом С. Аррениус, избравший в 1881 г. физику как главный предмет, приступает к своей докторской диссертации и начинает в 1882—1883 гг. свои экспериментальные исследования в области электропроводности водных растворов, под руководством профессора физики Эдлунда в Стокгольме. Выбор темы был обусловлен, с одной стороны, прежними исследованиями по электропровод-

ности растворов, принадлежащими нашему известному ученому Р. Ленцу (1878 г.) и давшими интересные и замечательные отношения именно для сильно разбавленных растворов, с другой стороны, соображениями Аррениуса, что электропроводность растворенных солей, содержащих рядом и значительные количества непроводников, могла бы дать указания на молекулярный вес последних: ведь по исследованиям Ленца оказалось, что электропроводность солей уменьшается в следующем порядке: водные растворы > спиртные > эфирные и спиртные > керосин. Из этих результатов Аррениус выводит заключение, что сопротивление раствора возрастает по мере возрастания молекулярного веса растворителя, так как молекулярные веса воды, спирта и эфира находятся в отношении 18:46:74. Во время экспериментальной работы, при подробном изучении электропроводности различных растворов сорока пяти тел, его интерес получил совершенно другое направление: вместо определения молекулярного веса внимание его было вполне поглощено той дробной частью молекул растворенной соли, которая принимает участие в электропроводности. Приведем несколько положений, к которым пришел Аррениус. „Электропроводность растворенных солей равна числу находящихся в растворе электролитических молекул“... „Если при разбавлении электропроводность не меняется пропорционально количеству электролита, тогда прибавлением растворителя вызвано химическое изменение в растворе“... „Сопротивление электролитического раствора тем больше, чем комплекснее ионы“... Нормальные соли образуют в воде комплексные молекулы, или: „водные растворы всех электролитов содержат растворенный электролит по крайней мере частью в виде молекулярных комплексов“... „Предел, к которому приближается комплексность растворенной нормальной соли, при крайнем разбавлении, один и тот же для всех нормальных солей“... Что касается водного раствора аммиака и его электропроводности, то Аррениус допускает образование гидрата „ $\text{NH}_4\text{OH}$ “. „Электропроводность аммиачного раствора основывается на присутствии малого количества  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Одинаковые обстоятельства имеют место и при других основаниях,

а равно и при кислотах: соляной, уксусной, серной, азотной, фосфорной и т. д. Вследствие этого получается следующее важное положение: „Водный раствор какого-либо гидрата (аммиака, кислоты) слагается кроме воды из двух компонентов, — одного активного, электролитического, и одного инактивного неэлектролитического. Эти составные части воды — активный гидрат и инактивный гидрат — образуют химическое равновесие таким образом, что при разбавлении активная часть увеличивается, а инактивная часть уменьшается“. Чтобы определить активную часть, он вводит особый коэффициент активности („coefficient d'activité“). Последний „дает нам отношение числа ионов, действительно находящихся в электролите, к числу ионов, которые получились бы при полной диссоциации электролита в простые электролитические молекулы“. Тогда получается следующее выражение: „чем лучше раствор какой-либо кислоты (а равно и основания) проводит электричество, тем больше ее активная часть“. Наконец, приходит он к важному постулату, что „для кислот и оснований гальваническая активность идет параллельно химической активности“, или „данная кислота (или основание) тем сильнее, чем больше ее коэффициент активности (ее молекулярная электропроводность)“. Присовокупим, что не только соли, кислоты и основания — или в смысле Гитторфа „соли“ — суть электролиты, но что по Аррениусу: „вода, спирты, фенолы, альдегиды и многие другие вещества суть электролиты и, следовательно, проводники тока“.

В заключение приведем то обобщение, которое Аррениус дает гипотезе Клаузиус-Вильямсона для электролитов и из которой вытекает связь между химической и гальванической активностью. „Все ионы связаны с определенным количеством электричества, анион с отрицательным, катион с положительным. Это количество должно быть равно для всех ионов. Если, таким образом, катион одной молекулы соединяется с анионом другой, катион этой с анионом третьей и т. д., то процесс не прекратится, пока катион последней молекулы не соединится с анионом первой молекулы... Во время этого процесса (протекающего моментально),

очевидно, передвинулось определенное количество электричества, т. е. связанное с одним ионом в замкнутой линии. Я назову это явление круговым током. В электролите, следовательно, постоянно происходят круговые токи“. Так как электропроводность зависит от того, обмениваются ли ионы электролитов между собой и как часто происходит такой обмен, и так как химическая реакция одинаково связана со скоростью обмена места в частицах, то вытекает, что, например, кислоты с наибольшей электропроводностью и будут кислотами наискорее реагирующими.

Вот в общих чертах содержание диссертации, появившейся в 1883 г. под заглавием: „Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes“. 1 ч., „Conductibilité galvanique des solutions aqueuses extrêmement diluées“. 2 ч., „Théorie chimique des électrolytes“.

Свою теорию Аррениус называет химической. „Как из краткого обзора видно, теория эта есть вполне химическая,— говорит П. И. Вальден:— она исходит: 1) из представления о комплексности молекул растворенных солей и их дезагрегации при разбавлении и 2) из образования гидратов слабых оснований и кислот, 3) она вводит понятие об активных гидратах (ток проводящих), не давая, однако, точного определения, в чем различаются последние от инактивных гидратов, и 4) она дает новую формулировку для гипотезы Клаузиуса, допуская непрерывное перемещение ионов (без доступа электрического тока) вследствие „кругового тока“ и увеличение активных молекул с разбавлением раствора, 5) устанавливает пропорциональность между скоростью химических реакций и электропроводностью кислот и оснований“.

Какова была встреча результатов и теории Аррениуса? При разборе диссертации оппонентом факультета (д-ром А. Г. Экстрандом) было указано на то, что предположение о распадении проводящих ток молекул (солей) на свободные ионы представляет крайние затруднения. Вследствие этого Аррениус первоначально вовсе не хотел напечатать свою теорию, а решившись под конец опубликовать ее, переделал нарочно учение о свободных ионах. Вспоминая об



этом, Аррениус через 23 года замечает (1907): „Предчувствуя, что это возражение возбудит наибольшее число химиков против моих воззрений, я старался как можно меньше выдвинуть эту диссоциацию. Таким образом полное проведение теории диссоциации было задержано на три года“.

П. И. Вальден рассказывает, что в 1884 г., когда открылась вакансия на место доцента в Упсальском университете, то она была предоставлена Аррениусу, благодаря В. Оствальду, которому во время летней поездки в Упсалу удалось рассеять опасения тамошних ученых, боявшихся, что официальным принятием такого дикого молодого физика университет может скомпрометировать себя.

Первым и почти единственным ученым, отозвавшимся на теорию Аррениуса, был В. Оствальд. Дело в том, что сам В. Оствальд в это время работал в области изучения электропроводности растворов: в июле 1884 г. он опубликовал исследование, в котором на 34 кислотах показал параллелизм между их электропроводностью и скоростями реакций, вызываемыми ими. При этом он указывает, что вывод Аррениуса принадлежит к „наиболее значительным из появившихся в области учения о родстве“.

В вышедшем в 1885—1887 гг. в Риге капитальном труде „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ В. Оствальд излагает теорию Аррениуса и делает ее общеизвестной. Таким образом распространению своей теории Аррениус во многом обязан В. Оствальду. Во время своей заграничной командировки Аррениус в 1886 г. отправляется прежде всего к В. Оствальду, бывшему тогда профессором в Рижском политехникуме, и здесь производит разнородные физико-химические исследования (см. ниже). Живой обмен мыслей между В. Оствальдом и Аррениусом много способствовал выяснению различных сторон возникающей теории.

Сношения Аррениуса с Вант Гоффом начались в 1885 г. Аррениус послал свою диссертацию вант Гоффу, тот ответил ему длинным письмом (от 4 августа 1885 г.), в котором он благодарит Аррениуса за присланную диссертацию, а также за благоприятный отзыв о труде Вант

Гоффа „Études de dynamique chimique“. Затем он указывает на то, что он задержал ответ до того времени, когда он будет в состоянии высказать свое мнение о теории Аррениуса и вообще об основных электрохимических величинах в химическом равновесии, упомянув далее о своих работах по этому вопросу, пересланных для напечатания в трудах шведской Академии наук. Отметив далее, что соотношения, указанные Аррениусом между скоростью реакций и электропроводности, представляют большой интерес, Вант Гофф прибавляет: „Только руководящие идеи моей теории в известных отношениях отличаются от ваших“. „Я не могу предположить, как вы это делаете, что одна электропроводность определяет состояние достигнутого равновесия. Это главное возражение, которое возникло у меня при изучении вашего труда. Электролитическое сопротивление мне представляется величиной в химии такой же, какой является трение в механике, в движении жидкостей, т. е. оно не определяет конечное состояние равновесия, хотя и влияет на время, которое необходимо, чтобы его достигнуть. Это возражение заставило меня искать, какая из электрических величин определяет равновесие, и мне кажется, что эта роль принадлежит электровозбудительной силе, которая может произвести данное превращение.

„Следующие соображения привели меня к этому выводу:

„1. Электровозбудительная сила, которую может вызвать реакция, если она происходит в гальваническом элементе, служит мерою той работы, которую производит средство.

„2. Знак работы, которую может произвести химическая реакция, определяет направление, в котором последняя совершается сама собой (в отсутствии внешнего сопротивления).

„3. Равновесие в системе, в которой совершаются две противоположных реакции, может установиться только тогда, когда электровозбудительная сила реакций будет равна нулю.

„4. Закон равновесия при постоянной температуре“.

Здесь Вант Гофф развивает идеи, которые привели его к выводу известного уравнения изотермы, на основании законов термодинамики.

В заключении письма Вант Гоффа пишет: „De ce point de vue il me paraît donc que votre opinion et la mienne peuvent aller ensemble“. Этим письмом было положено начало сотрудничества между вант Гоффом и Аррениусом.

В письме Вант Гоффа говорится о следующих работах, посланных в шведскую Академию к проф. Петерсону: 1) Lois de l'équilibre chimique, dans l'état dilué, gazeux ou dissous, 2) Une propriété générale de la matière diluée и 3) Conditions électriques de l'équilibre chimique.

В этих работах Вант Гофф изучает основные положения своей теории растворов, т. е. показывает, как на основании законов термодинамики можно установить математическую зависимость между осмотическим давлением раствора и понижением упругости их пара, температуры их замерзания и повышением температуры кипения растворов, выводит известную формулу:  $t = 0,01976 \frac{T^2}{w}$  (где  $t$  — молекулярное понижение точки замерзания раствора,  $T$  — абсолютная температура замерзания чистого растворителя, а  $w$  — его скрытая теплота плавления).

Согласно закону Вант Гоффа основные законы газообразного состояния (Бойля, Гей-Люсака и Авогадро) применимы и для растворенного вещества, и уравнение:  $P \cdot v = RT$  оказывается общим для газообразных и растворенных тел (при крайних разбавлениях). Но как показали опыты для растворов целого класса тел: кислот, солей и оснований (т. е. электролитов), осмотическое давление, (а следовательно понижение упругости пара, температуры замерзания и т. п.) более или менее превышает вычисленное по вышеприведенной формуле. Вант Гофф ввел коэффициент  $i$  (равный отношению между найденным и теоретическим осмотическим давлением) в вышеприведенную формулу и тогда газовое уравнение переходит в:  $P \cdot v = iRT$ .

На вопрос, в чем заключается причина этих отступлений, находим ответ в письме Аррениуса (от 30 марта 1837 г.) к Вант Гоффу, посланном из Вюрцбурга, где он занимался у Кольрауша. В начале письма Аррениус объясняет причину того, что он только через полтора года от-

вечает на вышеприведенное письмо: он хотел сперва познакомиться с посланными к проф. Петерсону рукописями Вант Гоффа, но оказалось, что последние были уже пересланы в Академию, и Аррениусу пришлось дожидаться, когда они появятся в печати. При прочтении же их для Аррениуса многое стало ясным в вопросе о строении растворов. „Die Abhandlung, — пишет он, — hat mir nämlich in unerhörtem Grade Klarheit geschafft über die Konstitution der Lösungen.

„Если бы, например, хлористый натрий (NaCl) вел себя нормально, т. е. состоял бы из простых молекул, то для него  $i$  должно было бы равняться единице. А так как  $i$  значительно больше единицы, то для объяснения этого мы найдем выход, предположив, что NaCl отчасти диссоциирован, подобно тому, как принимают, что при высокой температуре молекула иода  $I_2$  распадается на атомы“.

Далее Аррениус довольно подробно развивает основные положения своей теории. Сообщая Вант Гоффу о плане своих занятий во время заграничной командировки, он спрашивает, удобно ли будет для Вант Гоффа, если Аррениус приедет в Амстердам в начале 1898 г.?

Вант Гофф тотчас же по получении этого письма ответил (7 апреля 1887 г.) на письмо Аррениуса, и между ними завязывается оживленная переписка. Не останавливаясь на ней, приведем только даты следующих писем: письмо Аррениуса 13 апреля 1887 г. из Граца (где он занимался у Больцмана) и через 4 дня другое письмо (17 апреля 1887 г.), ответ Вант Гоффа 24 апреля 1887 г., затем письмо Аррениуса 12 июля 1887 г. В этих интересных письмах выяснились многие стороны теории растворов, прежде чем они появились в печати.

1887 год может быть отмечен как год, в коем было положено начало новой эпохи в теории физической химии: вышел I том „Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre“, издаваемый проф. Лейпцигского университета В. Оствальдом и проф. Амстердамского университета Вант Гоффом при участии многих выдающихся ученых. Из русских были привлечены к участию Д. И. Менделеев и Н. А. Меншуткин.

В третьем выпуске первого тома мы находим статью Аррениуса: „Einfluss der Neutralsalze auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat“, содержащую результаты исследования, произведенного в рижской лаборатории В. Оствальда. В шестом выпуске находится исследование Аррениуса внутреннего трения разбавленных растворов („Ueber die innere Reibung verdünnter wässeriger Lösungen“), начатое в той же лаборатории В. Оствальда, законченное в Вюрцбурге у Кольрауша (статья датирована Graz, den 20 April 1887).

В девятом выпуске помещена классическая статья Вант Гоффа: „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen“; в последнем же выпуске (11 и 12) Sv. Arrhenius: Ueber die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe“ — перевод статьи, помещенной в трудах Стокгольмской академии 8 июля и 9 ноября 1887 г.

В своей классической статье Аррениус исходит из следующих положений:

1) Закон Вант Гоффа верен не только для непроводников, но и для электролитов, рассматривавшихся раньше как исключение.

2) Всякий электролит (в водном растворе) состоит частью из активных (в электролитическом и химическом отношении), частью из неактивных молекул, и последние по мере разбавления превращаются в активные, давая таким образом в бесконечно разбавленных растворах лишь активные молекулы.

Основываясь на этих положениях, он вычисляет для 90 веществ (неэлектролитов и электролитов) коэффициент  $i$ . Пользуясь криоскопическими данными Рауля для  $i$ , получается  $i = \frac{t}{1,85}$ , если  $t$  обозначает найденное для 1 моля в 1 л воды понижение температуры замерзания, а из электропроводности получается  $i = 1 + (n - 1) a$ , если  $a$  — коэффициент активности (степень диссоциации),  $n$  — число ионов, на которые распадается одна молекула соли. При сравнении обоих рядов величин для  $i$  очевидно, что они для всех 90 тел близки между собой; для данной соли всегда

большему  $i$  (криоск.) соответствует большая величина  $i$  (электрол.), малому  $i$  (криоск.)—малое  $i$  (электрол.), в общем  $i$  (криоск.) =  $i$  (электрол.).

Таким образом многочисленный опытный материал двумя разными путями привел к подтверждению обоих вышеприведенных положений. Если же они верны, то отсюда вытекает следующий вывод:

„Если соль (в водном растворе) вполне диссоциирована на ионы, тогда большинство свойств этой соли должно представляться суммой свойств ионов, так как ионы друг от друга независимы, каждый ион, следовательно, обладает характерным свойством... Свойства разбавленных (водных) растворов слагаются аддитивно“. Аррениус подтверждает это на следующих явлениях: 1) на законе Гесса о термонеutralности разбавленных растворов различных солей; 2) на теплоте нейтрализации, равной для всех сильных оснований и сильных кислот; 3) на удельных объемах и удельном весе разбавленных растворов (Valson); 4) на молекулярном светопреломлении (Gladstone); 5) на электропроводности (закон независимых скоростей переноса ионов Ф. Кольрауша); 6) на понижении температуры замерзания (по Раулю таковое есть аддитивное свойство).

Появление *Zeitschrift für physikalische Chemie*, а также переезд В. Оствальда в 1887 г. из Риги в Лейпциг способствовали разработке и популяризации теории растворов Вант Гоффа и Аррениуса. Подобно тому, как в начале XIX столетия в небольшой германский городок Гиссен в лабораторию Либиха стекались химики со всех концов Европы, так в последней четверти XIX века в лейпцигскую лабораторию к В. Оствальду съезжались ученые со всех концов мира, чтобы изучать новую науку: физическую химию.

Сюда же приехал Аррениус и в 1888—1889 гг. помогал В. Оствальду в качестве его личного ассистента. Работы лейпцигской лаборатории были направлены к разработке вопросов, связанных с новой теорией распада солей на ионы. 17 мая 1888 г. Вант Гофф написал письмо, адресованное: Herrn S. Arrhenius. Hauptagentur für Ionenspaltung: Brüderstrasse, 34, Leipzig (адрес лаборатории В. Оствальда).

В этом же дружеском письме он справляется о здоровье Аррениуса и В. Оствальда, пишет об их работах, которые ему доставили много удовольствия, и, говоря о работе Толленса об определении температуры замерзания растворов, прибавляет: „Для Европы наступает ледяной период“ („Es kommt faktisch eine Eisperiode über Europa“).

Теории Вант Гоффа и Аррениуса вначале, как и следовало ожидать, не встретили всеобщего признания: представление о распаде таких прочных соединений, как кислоты, соли и щелочи, противоречило установившимся воззрениям. Я никогда не забуду те горячие споры, которые происходили по поводу теории электролитической диссоциации в нашем химическом отделении Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии, а также во время съездов русских естествоиспытателей и врачей. В этих прениях принимали участие такие видные представители русской науки, как академик Н. Н. Бекетов, мой учитель В. В. Марковников, проф. Казанского университета Ф. М. Флавицкий; все они нападали на тех начинающих ученых, которые решались выступить с пропагандой теории растворов.

Д. И. Менделеев выступил с резкой критикой обеих теорий (Вант Гоффа и Аррениуса). Во Франции они были встречены пренебрежительным молчанием.

Английские химики и физики — во главе с Пиккерингом, Армстронгом и другими защитниками теории гидратов — устроили специальное собрание Британской ассоциации в Лидсе в 1890 г., на которое пригласили Вант Гоффа, Аррениуса и Оствальда.

Оствальд описывает этот столь редкий в истории науки публичный спор следующим образом: „Первые дни говорили исключительно наши противники, так что до известной степени можно было думать, что мы уже потерпели поражение. Когда же после продолжительных и оживленных личных споров представители новых идей получили, наконец, слово и выступили на публичных заседаниях, картина сразу изменилась, так что мы могли расстаться с нашими хозяевами по-приятельски и не без сознания торжества победы“.

И вскоре теория Аррениуса начинает завоевывать все большее и большее внимание и проникает в самые разнообразные области, и в настоящее время мы знаем, что трудно указать область естествознания, которая в большей или меньшей степени не испытала на себе влияние теории электролитической диссоциации.

Сообразно с этим возростала известность и слава Аррениуса и на него, можно сказать, сыпались награды и ученые отличия.

В 1902 г. он получает медаль Дэви, в 1903 г. Нобелевскую премию, в 1904 г. он получает приглашение в Америку прочесть курс лекций в Калифорнийском университете в Беркли. Курс этот под названием „Теории химии“ появился сперва в английском издании, а затем в немецком переводе (1906 г.) и в русском (1907 г.)

В 1911 г. Аррениус ездил опять в Америку читать лекции (Silliman Lectures) в Йельском университете. Эти лекции изданы были под заглавием: „Theories of solutions“ („Теории растворов“). Американское химическое общество присудило ему медаль Уильярда Гиббса.

В этом же году он прочел ряд лекций в Сорбонне. В 1914 г. он получил фарадеевскую медаль, а в 1920 г. франклиновскую медаль. Трудно перечислить ученые общества, академии и университеты, в коих он был почетным членом: университеты Кембриджа, Оксфорда, Парижа, Гронингена и др. избрали его доктором honoris causa.

В 1909 г. к 25-летию теории электролитической диссоциации Московский университет, Московское общество испытателей природы и ОЛЕАиЭ избрали его почетным членом.

Летом 1909 г. в Стокгольме собрались почитатели и ученики Аррениуса, чтобы отпраздновать 25-летний юбилей со дня появления его докторской диссертации. Был издан особый юбилейный том (70-й): „Zeitschrift für physikalische Chemie: Jubelband II. Svante Arrhenius. Zur Feier des 25-jährigen Bestandes seiner Theorie der elektrolytischen Dissociation gewidmet von seinen Freunden und Schülern“.

Популярности Аррениуса много содействовали не только его выдающаяся научная деятельность, но и его



личные душевные качества. Я счастлив тем, что мне пришлось близко с ним познакомиться и быть его учеником.

В 1889 г. я был командирован с ученой целью за границу и в мае месяце попал в лейпцигскую лабораторию В. Оствальда, где произвел свое первое исследование над электропроводностью неводных растворов, положившее начало моей докторской диссертации: „Современные теории растворов (Вант Гоффа и Аррениуса) в связи с учением о химическом равновесии“. 1891. Как производить измерение электропроводности, я учился у Аррениуса, и я горжусь тем, что с тех пор у нас установились дружеские отношения. Нельзя было, зная Аррениуса, не уважать и не любить его. Впоследствии мне не раз приходилось с ним встречаться на международных конгрессах и собраниях.

В декабре 1907 г. Аррениус приехал в Петербург на I Менделеевский съезд, на котором он был избран тов. председателем. Оттуда он предполагал приехать ко мне в Москву, но когда я в назначенный день собирался выехать к нему навстречу, на вокзал пришла телеграмма об его болезни.

В последний раз я виделся с ним в июне 1914 г. на праздновании 400-летия Гронингенского университета.

Когда в сентябре месяце 1927 г. я узнал, что мне предстоит поездка в Париж на празднование столетия дня рождения М. Бертелло, то я с радостью думал о возможной встрече с Аррениусом, но... пришлось с болью в сердце прочесть об его кончине, наступившей 2 октября 1927 г.

Его не стало. Он ушел от нас, но его творения живут и его имя, наравне с именами Вант Гоффа и Оствальда, знаменует новую эпоху в развитии физической химии. Те, кому выпало на долю счастье знать Аррениуса, сохранят о нем память не только как о выдающемся ученом, но и человеке, привлекавшем своими душевными качествами и вызывавшем уважение и любовь всех, кому приходилось с ним встречаться.

---

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ <sup>1)</sup>

*А. Ф. Иоффе, Ленинград.*

### УПРУГОЕ ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ.

Электрическая теория кристаллических решеток строит схему упругого тела, соответствующую до некоторой степени свойствам кристаллов. Истинное же поведение твердых тел значительно сложнее, чем позволяет предположить эта схема. Некоторые из экспериментальных фактов, повидимому, однако, противоречат основному представлению о кристалле как о равновесном состоянии твердого тела. Для объяснения этих противоречий мы должны углубиться в детали механизма этих явлений.

Прежде всего мы обратимся к явлениям, происходящим ниже предмета упругости, т. е. соответствующим очень малым деформациям. Здесь с самого начала мы встречаемся с затруднением объяснить упругое последствие, явление, свойственное в большей или меньшей мере всем твердым телам. Сила, приложенная к любому твердому телу, вызывает напряжение, непрерывно изменяющееся во времени. Применяя чувствительные методы наблюдения, мы можем заметить нечто вроде сползания, которое следует за начальной деформацией в течение многих месяцев после того, как сила, вызвавшая деформацию, была удалена. При удалении силы главная часть напряжения исчезает со скоростью звука. Но некое остаточное напряжение остается и исчезает медленно, асимптотически приближаясь к начальному со-

<sup>1)</sup> Статья представляет собою извлечение из находящейся в печати книги автора „Физика кристаллов“.



стоянию. После достаточно долгого времени тело совершенно восстанавливается, и в нем нельзя заметить никаких остаточных свойств. Производя деформацию бесконечно медленно, мы можем получить обратимый процесс. Наоборот, при конечной скорости деформация необратима и сопровождается потерей энергии. При повторном круговом процессе упругое последствие приведет к упругому гистерезису. Вследствие упругого последствия колебания сильнее затухают и звук становится более глухим. Далее, Кельвин обнаружил, что при длительном действии колебаний затухание все усиливается; он назвал этот эффект упругой усталостью. Первоначальные свойства восстанавливаются либо после нагрева, боли после продолжительного отдыха. Так, например, колеблющаяся проволока постепенно утомляется и приходит в нормальное состояние лишь после некоторого отдыха.

Подобные антропоморфизмы применяются к упругим процессам на основе замеченной аналогии между явлением упругого последствия и свойствами человеческой памяти. В самом деле, из описанных выше фактов следует, что форма и размер твердого тела не являются однородной функцией внешних сил, как того требовали бы наши рассуждения, но зависят от всей предшествующей его истории. Всякое воздействие вызывает изменение, которое исчезает весьма постепенно. В каждом данном состоянии мы находим следы воздействия сил давным-давно удаленных, но все еще и теперь продолжающих действовать.

Было бы совершенно безнадежно пытаться объяснить явления, подобные описанным нами, поскольку мы рассматриваем вообще правильную кристаллическую решетку. Необходимо, однако, отметить, что эти явления никогда не были обнаружены в одиночных кристаллах. Обычно изучаемые образцы представляют собою агрегаты мелких кристаллов, отличающихся крайней сложностью и неоднородностью. Как в свое время показал Максвелл, в такого рода материалах могут иметь место явления, подобные внутреннему трению или упругому последствию. В самом деле, наибольшее упругое последствие было найдено в наиболее неоднородных телах, как то: резина, воск, шелк и т. п. Этот эффект

оказывается значительно меньше в металлах и в стекле и особенно мал в кварцевых нитях. Возникает вопрос, является ли неоднородность единственной причиной последействия. Не окажется ли правильно построенный одиночный кристалл совершенно свободным от какого-либо последействия.

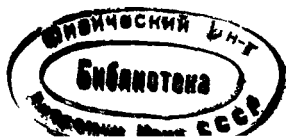
Для такого исследования я выбрал кварц, ибо кварц может быть легко получен в виде образцов подходящих размеров. Его предел упругости весьма велик, и вплоть до момента разрыва в нем нельзя наблюдать никакой остаточной деформации. Его твердость и прозрачность позволяют уменьшать число экспериментальных ошибок. Наконец, я был приведен к изучению именно кварца вопросом, предложенным мне Рентгеном для моей докторской диссертации. Вопрос этот гласил: является ли деформация или напряжение первопричиной пьезо-электричества? Наблюдая появление пьезо-электричества на поверхности кварцевой пластинки во время последействия, мы должны приписать его деформации, так как ни нагрузка, ни напряжения, следовательно, не меняются. Если бы, наоборот, первопричиной пьезо-электричества было напряжение, заряды не должны были бы появиться под действием постоянного напряжения при последействии. Я лично сомневался в существовании последействия в кристаллах кварца вообще и начал с измерения величины этого предполагаемого явления последействия.

В первом примененном мною методе я пользовался пьезо-электричеством для измерения последействия. Тонкая пластинка кварца, вырезанная перпендикулярно к пьезо-электрической оси с главной осью, направленной по ширине пластинки, была снабжена серебряными электродами и подвергалась нагрузке. Электроды были отделены от заземленных концов посредством узких изолирующих полосок, как показано на рис. 1.

Один из электродов был заземлен. Другой сначала под нагрузкой кратковременно заземлялся, а потом присоединялся к электрометру. Малый заряд, появляющийся



Рис. 1.



электрометре, может быть легко объяснен утечкой со свободных полосок кварца, отделяющих электроды от оправ на концах. Длина электродов составляла около 80 мм, а ширина изолирующих промежутков около 0,1 мм каждый. Допустив, что половина созданного нагрузкой заряда притечет к электроду, мы должны ожидать, что около 0,1% всего произведенного нагрузкой заряда притечет к электроду со стороны. Таким образом точность метода составляла около 0,1%, и таковы были и отклонения электрометра. Полагая, что если бы упругое последствие существовало, оно бы создавало заряды совершенно так же, как упругое напряжение, мы должны заключить, что наблюдаемое последствие в исследуемой пластинке не превышает 0,1% деформации.

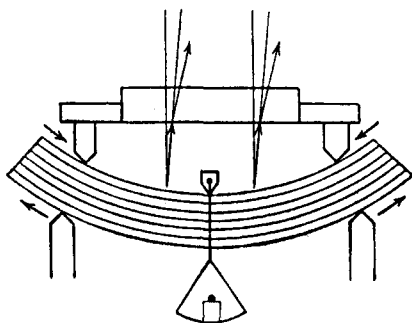


Рис. 2.

измерял изгиб пластинки, опирающейся на две призмы. Для того чтобы исключить влияние смещения ребер призм, поддерживающих пластинку, и деформации всего прибора, я исследовал изменение расстояния между серединой прогнутой пластинки и стеклянной пластинкой, опирающейся посредством трех винтов на кварцевую пластинку. Установка показана на рис. 2.

Монохроматический свет натрия отражался одновременно и от нижней поверхности стеклянной пластинки, покрытой полупрозрачным слоем серебра, и от верхней поверхности кварца, давая интерференционные полосы. При медленном прогибе кварцевой пластинки полосы перемещаются. Всякий раз, когда расстояние между двумя пластинками возрастает

Однако пьезо-электрический метод связан с определенным кристаллом и определенной его кристаллографической ориентацией. Кроме того, этот метод включает в себе гипотезу, хотя не лишённую смысла, но и не лишённую возражений. Я поэтому перешел к более общему методу, позволяющему большую точность. Я

на полволны примененного света натрия, темная интерференционная полоска перемещается на место соседней полосы. Положение полос по отношению к оптическому кресту отмечалось посредством трубы, и от времени до времени измерялся ход деформации.

Вначале была исследована ранее описанная пьезо-электрическая пластинка. Весь прогиб составлял около 1 000 полос (500 длин волн). Против ожидания была обнаружена медленно ползущая деформация, превосходящая размеры ошибок наблюдения. Прежде чем, однако, приписать этот прогиб упругому последствию, мы должны заняться рассмотрением возможных систематических ошибок, созданных побочными явлениями. Эти явления могут быть предсказаны на основании второго начала термодинамики.

Тепловое расширение требует, чтобы всякое изменение размеров вызвало вторичное изменение температуры, с своей стороны уменьшающее деформацию. В то время как температурное изменение исчезает, деформация растет от своего первоначального адиабатического значения до окончательного изотермического. Таким образом создается эффект, симулирующий явление последствия. Разность между изотермическими  $S$  и адиабатическим  $\sigma$  модулями равна

$$S - \sigma = J \frac{a_1 a_2 T}{\rho C_v},$$

где  $a_1$  и  $a_2$  суть два коэффициента теплового расширения параллельно и перпендикулярно к оси,  $T$  — абсолютная температура,  $J$  — механический эквивалент тепла;  $\rho$  — плотность, а  $C_v$  — теплоемкость при постоянном объеме. Для кварца находим:

$$\frac{S - \sigma}{S} = 0,0021.$$

Полный прогиб в 1 000 полос будет сопровождаться вторичной деформацией, в 2,1 полосы. Однако, вычисляя скорость этой деформации, мы находим, что это явление не может считаться ответственным за наблюдаемое упругое последствие. В самом деле, прогиб сжимает верхние слои и растягивает нижние слои кварцевой пластинки. Первые

будут нагреты, а вторые охлаждены. При деформации возникает разность температур в  $2,5 \cdot 10^{-2}$  градуса Цельсия между поверхностями и этим создается температурный градиент в пластинке. Рассчитывая процесс выравнивания температур через теплопроводность пластинки, мы убеждаемся, что остающийся градиент, значит и остающаяся деформация спускаются до 1% своего значения через первые 0,07 секунд. Мы же начинаем отмечать эффект лишь после того, как протечет это время. Остающийся тепловой эффект ничтожно мал и не превосходит грани случайных ошибок.

Помимо вторичного теплового явления деформация пьезоэлектрического кристалла должна сопровождаться вторичными электрическими эффектами. Расчет, основанный на втором начале термодинамики, определяет электрическую деформацию в 0,9% первоначальной деформации, т. е. в 9 полос при полной деформации в 1000 полос. Малая электропроводность кварца наводит на мысль, что вторичная электрическая деформация будет исчезать значительно медленнее, чем тепловая. Фактически известно, что заряд, изолированный кварцем, стекает постепенно в течение ряда дней.

Мы можем легко вообразить себе распределение зарядов в изогнутой пластинке кварца. Разделим мысленно пластинку вдоль на большое число тонких листков (рис. 2). Верхний листок будет особенно сильно сжат. Вниз сжатие постепенно уменьшается, достигает нуля в каком-то среднем слое и переходит дальше в растяжение по мере приближения к нижней поверхности. Каждый из листков может быть рассматриваем как наэлектризованная благодаря напряжению пластинка, несущая противоположные заряды на обеих поверхностях. Заряд пропорционален напряжению. Граница между слоями будет заряжаться положительно верхним и отрицательно нижним слоем, но заряды будут неодинаковы. Разностный заряд одного и того же знака останется на каждой пограничной поверхности, создавая внутри всей пластинки кристалла объемный заряд того же знака. Заряд противоположного знака, но равной величины, что и объемный заряд, возникнет на верхней и нижней поверхностях (рис. 3). Каким путем могут теперь нейтрализоваться эти

заряды? Направление, перпендикулярное к поверхности, т. е. направление наибольшего градиента, есть в то же время наименее проводящее направление в кварце (как перпендикулярное к главной оси). Направление, совпадающее с главной осью, обладает, примерно, в 1 000 раз большей электропроводностью — это есть в данной пластинке направление, параллельное ширине пластинки. Однако геометрические условия (длина пути и поперечное сечение), примерно, в 1 000 раз ухудшают это направление. Естественно предположить, что, покрыв поверхность, например, проводящим слоем серебра, мы можем облегчить этот второй путь и несколько ускорить взаимную нейтрализацию зарядов после изгиба. Ускорение процесса нейтрализации должно также ускорить соответствующую деформацию. Это предположение было подтверждено на опыте, впрочем еще недостаточно убедительно, чтобы иметь возможность с уверенностью доказать электрический характер упругого последствия в кварце.

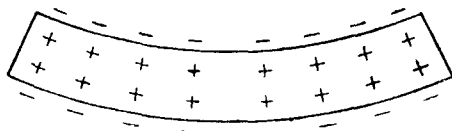


Рис. 3.

Было желательно удалить объемный заряд более непосредственным и более действительным способом. Я попытался поэтому увеличить внутреннюю электропроводность кварца посредством ионизирующих лучей. Как раз в то время такой эксперимент был поставлен Дж. Дж. Томсоном. Однако наблюдаемое им увеличение тока под действием рентгеновых лучей было объяснено Рентгеном как ток, идущий вокруг твердого диэлектрика через воздух. Предполагалось, в особенности в этом был уверен Рентген, что истинное увеличение электропроводности здесь не имеет места. Первоначальные наблюдения над действием лучей радия на скорость последствия дали, однако, отрицательный результат. Впрочем, я при этом заметил, что, в то время как приближение или удаление радия почти не влияло на деформацию, самый процесс ускорялся с каждым днем опытов с лучами радия. Оказалось, что под влиянием лучей электропроводность возрастает постепенно в течение многих



дней, приближаясь к некоторому максимальному значению, во много раз превосходящему первоначальную электропроводность кварца. Увеличивая электропроводность до наибольшего возможного значения, мне удалось добиться того, что последствие чрезвычайно сильно ускорялось, и получить такое состояние, при котором, повидимому, все последствие заканчивалось в измеримый промежуток времени. В этом случае весь эффект последствия оказывался равным значению, вычисленному для вторичной электрической деформации, а именно он составлял 7,2 полос при начальном изгибе в 800 полос. Рис. 4 изображает деформацию как функцию времени при различных состояниях электропроводности. Нижняя кривая соответствует нормальным условиям, самая верхняя кривая относится к случаю наиболь-

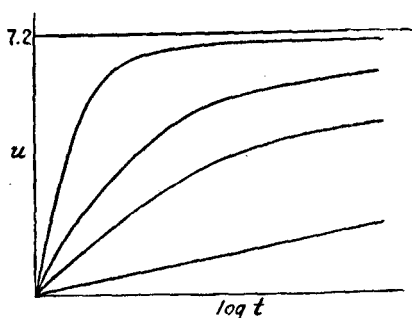


Рис. 4.

шей электропроводности, а прямая линия соответствует вычисленной чистой электрической деформации.

Полное наблюдаемое упругое последствие в пьезоэлектрической пластине никогда не превышало вторичного электрического эффекта. Таким образом упругое последствие изменяется под действием ионизирующих лучей, которые вряд ли могут вызвать непосредственно упругие явления. В тех случаях, когда я был в состоянии измерить полный эффект, он оказывался равным электрическому. Следовательно, не остается никаких оснований предполагать, будто существует упругое последствие независимо от ожидаемого термодинамического вторичного явления. Тем не менее граница для наименьшего возможного реального упругого последствия лежала еще недостаточно низко. Я исследовал затем кварцевые пластинки, различно ориентированные по отношению к кристаллографическим осям, и обнаружил, что наблюдаемый упругий эффект всегда меньше, чем электрический.

Расчет показывает, что пластинка, вырезанная так, что ее длина параллельна главной оси, не должна приобретать объемных зарядов под действием изгиба. В такой пластинке вторичная электрическая деформация невозможна, а потому все измеренное упругое последствие должно быть реальным. Однако в такой пластине никакого последствия не было найдено. Полный прогиб был увеличен до 3000 полос. Начиная с 1 секунды и продолжая наблюдение до 24 часов после деформации, я не мог заметить большего смещения, как в 0,1 полосы. Анализ всех возможных случайных ошибок приводил к пределу точности около 0,1 полосы. Отсюда мы можем заключить, что реальное упругое последствие в кварце, если бы таковое существовало, не могло быть больше, чем  $3 \cdot 10^{-5}$  деформации. Это на самом деле весьма низкий предел, если принять во внимание размер обычно наблюдаемых упругих последствий, достигающих до  $3 \cdot 10^{-2}$  деформации, а иногда еще выше.

Этот результат, полученный в 1904 г., был подтвержден в 1906 г. М. Брилюэном (M. Brillouin), пользовавшимся кварцевыми пружинами и доказавшим отсутствие последствия. Это обстоятельство ныне нашло себе широкое применение в радиотехнике. Благодаря ничтожно малому затуханию пьезо-электрические осцилляторы из кварца отличаются исключительно четким резонансом при высоких частотах.

Впоследствии этот результат был обобщен. Было показано, что одиночные кристаллы рутила, вольфрама, цинка, меди, висмута не обладают никаким упругим последствием ниже предела упругости.

Первое противоречие в теории кристаллических решеток, которое мы встретили в области идеальной упругости, ныне разрешено в том смысле, что все осложняющие явления, как то: упругое последствие, упругий гистерезис, упругая усталость и т. п., отсутствуют в чистых одиночных и правильно построенных кристаллах. Эти эффекты проистекают от неправильностей в неоднородных телах, от перехода через предел упругости или прочности в некоторых малых областях внутри тела и от взаимодействия между кристаллическими зернами.

Новые трудности оказываются перед нами, как только мы достигаем предела упругости и вступаем в область пластичности.

### Предел упругости.

Результаты исследования металлов и других мелкокристаллических агрегатов обычно сводятся к следующему определению упругих свойств твердого тела: во всей области, где тело является идеально упругим, оно следует закону Гука, иначе говоря, до тех пор, пока не появилось остаточное изменение, напряжение пропорционально нагрузке. Уклонение от закона Гука, согласно выше приведенному определению, наблюдается обычными методами испытательных лабораторий и свидетельствует о появлении остаточной деформации. Обычно предполагается, что предел пропорциональности может быть отождествлен с пределом упругости. Более тщательные исследования показали, однако, что уклонения от закона Гука наблюдаются подчас, прежде чем достигнут предела упругости, и что предел пропорциональности понижается непрерывно по мере увеличения точности измерений. Но закон Гука представляет собою не что иное, как первый член ряда, изображающего силовую функцию, разложенную по  $\Delta r$ . Сила

$$f = \frac{m A}{r^{m+1}}$$

может быть изображена в виде

$$f = f_0 + f' \Delta r + \frac{1}{2!} f'' (\Delta r)^2 + \frac{1}{3!} f''' (\Delta r)^3 + \dots$$

Полагая  $f_0 = 0$  и пренебрегая членами, содержащими  $r$  в степени выше первой, мы получаем закон Гука

$$f = f'_0 \Delta r.$$

Таким образом становится очевидным, что предел пропорциональности не может быть обнаружен, ибо на самом деле нельзя ожидать, что существует пропорциональность между силой и деформацией. Наблюдаемый предел пропор-

циональности есть функция точности измерений и размера ошибок опыта. То обстоятельство, что эта величина была измерена и применялась в технических испытаниях, показывает, что, прежде чем в грубых измерениях становится заметным отклонение от закона Гука, появляется новое явление — остаточная деформация, иными словами: пластическая деформация возникает при столь малых нагрузках, что кривая, изображающая зависимость между  $f$  и  $r$ , при этом еще не успевает заметно отклониться от прямой линии.

При технических испытаниях пользуются еще третьим пределом, при котором происходит легко наблюдаемая деформация, минимум в полпроцента. Этот предел именуется пределом текучести. На рис. 5 представлена типичная кривая, на которой виден как предел упругости ( $E. L.$ ), так и предел текучести ( $Y. P.$ ).

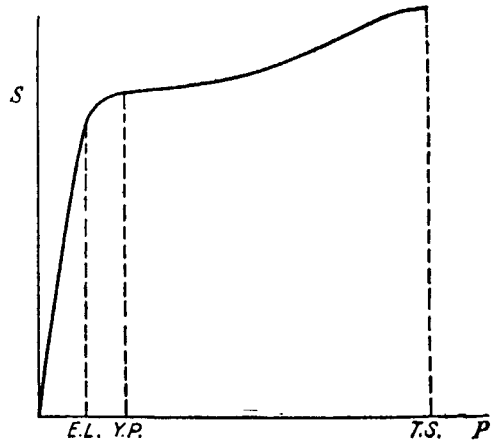


Рис. 5.

Микроскопическое исследование нового явления остаточной деформации, наступающего при переходе через предел упругости в кристаллических агрегатах, показало, что текучесть состоит из ряда малых элементарных сдвигов либо между отдельными кристаллическими зёрнами, либо внутри одиночных кристалликов. В первом случае мы наблюдаем на полированной поверхности большие ступени в направлении максимального скалывающего напряжения, т. е. под углом в  $45^\circ$  к оси растягивающих усилий. Во втором случае в микроскоп наблюдаются плоскости скольжения внутри отдельных кристалликов, связанные с определенными их кристаллографическими плоскостями, как то: плоскость основания в гексагональных кристаллах, плоскости куба или ромбического додекаэдра в кристаллах кубической симметрии.

Можно было предполагать, что изучение одиночных кристаллов позволит свести эти сложные явления к простым. В противоположность упругому последствию и упругой усталости, пластическая деформация может быть, однако, наблюдаена и в одиночных кристаллах, как то: каменная соль, гипс, цинк, алюминий и т. д. Эффект этот легко замечается, если подвергать изгибу или кручению кристалл каменной соли, нагретый до  $600^{\circ}$  Ц. Пластичностью своей каменная соль при этом напоминает воск. Тем не менее, изогнутый или скрученный кристалл продолжает оставаться прозрачным и как будто сохраняет цельность и прочность нормального кристалла. Отпущенный, он, однако, уже не возвращается к своей первоначальной форме, но остается изогнутым. Существование изогнутой кристаллической решетки, сохраняющей это состояние без участия внешних сил, очевидно противоречило бы представлению о решетке как о расположении, соответствующем минимуму потенциальной энергии.

Надо заметить, что изогнутость внешней формы отнюдь не означает, что непременно изогнута кристаллическая решетка, ибо, разумеется, мы можем вырезать из нормального кристалла образец любой желаемой формы, не изменяя вовсе внутренней структуры. В самом деле, предположим, что ряд слоев кристаллической решетки движется во время пластической деформации строго параллельно какому-либо кристаллографическому направлению. Мы можем представить себе, что кристалл продолжает существовать, когда атомы скользящего слоя пришли в новое взаимное положение, аналогичное нормальной решетке, соответствующее расстоянию, равному целому кратному атомных расстояний, как показано на рис. 6.

Таким образом можно получить любую остаточную деформацию без изменения нормальной структуры решетки. Такой механизм вполне совместим с теорией решеток. Несколько простых опытов убеждают нас, однако, что приведенное объяснение не соответствует истинной пластической деформации кристаллов. В самом деле, деформация, соответствующая рис. 6, должна была бы восстанавливать кристалл

и возвращать его к нормальному состоянию; таким образом мы могли бы ожидать, что изогнутый образец обладает свойствами нормального кристалла. Далее, поверхности скольжения должны быть плоскими, следуя плоскостям правильной кристаллической решетки. Вместо плоскостей мы обнаруживаем, однако, поверхности скольжения, изогнутые параллельно внешней изогнутой форме кристалла. Это показывает, что каменная соль претерпела какое-то внутреннее изменение. С другой стороны, как уже было сказано, мы не можем согласиться с наиболее простой картиной, вытекающей из опытов со сдвигом, а именно представить себе, что изогнутая решетка может существовать, не будучи удерживаема в этом виде внешними силами.

Другой путь объяснения заключался бы в том, чтобы приписать кривизну влиянию внутренних напряжений, остающихся в результате неоднородной деформации изгиба или кручения.

Будь это объяснение правильным, кривизна должна уменьшиться, если от изогнутого кристалла отколоть небольшой кусок так, чтобы разность напряжений была не велика; экспериментальная проверка этого следствия дала, однако, отрицательный результат. Мы раскололи согнутый кристалл каменной соли на два искривленных куска. Один из них мы нагревали до  $700^{\circ}$  в продолжение двадцати четырех часов. При этой температуре уже ничтожная сила вызывает в кристалле остаточную деформацию. Если бы в кристалле существовали внутренние напряжения, достаточные по величине, чтобы изогнуть кристалл, эти напряжения должны были бы исчезнуть при нагреве. Осторожно остудив, мы сложили снова оба куска кристалла вместе и имели возможность убедиться, что как внешняя форма, так и внутренние изменения, выразившиеся в искривленных

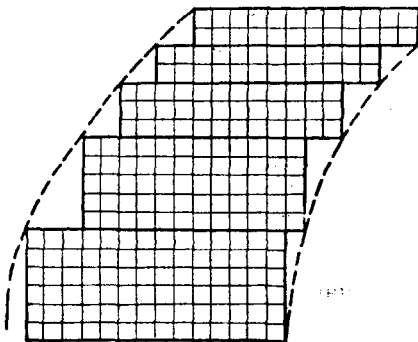


Рис. 6.

поверхностях спайности, не исчезли от нагревания. Хотя внутренние напряжения и существуют в пластически деформированном кристалле, они не являются ни единственной, ни даже главной причиной изменения свойств кристалла.

Следовательно, загадка пластичности кристаллов не разрешается ни механизмом скольжения, ни влиянием внутренних напряжений.

Нам необходимо было узнать, какое же изменение производит на самом деле в кристаллической решетке пластическая деформация. Как только, благодаря открытию Лауэ, был разработан метод исследования кристаллических решеток рентгеновыми лучами, М. В. Кирпичева и я применили этот метод к изучению пластических деформаций. Мы действительно обнаружили существенное изменение картины Лауэ от пластически деформированных кристаллов. Вместо отдельных четких пятен мы увидели картину радиальных пучков, исходящих из каждого пятна, как это наблюдается теперь при исследовании волокнистых структур. Объяснение этого явления было сложно вследствие сложности самой неоднородной деформации.

Мы поэтому приступили к исследованию однородной деформации, как то: одномерного сжатия и растяжения. Всестороннее давление, легко получаемое посредством гидростатического давления, должно быть исключено, ибо сдвиг является основной характерной чертой пластической деформации. Действительно, при однородной деформации понимание наблюдаемых явлений оказывается значительно легче. Вторым существенным усовершенствованием было визуальное наблюдение картины Лауэ на флуоресцирующем экране во время деформации. В темной комнате через 10—15 минут чувствительность глаза оказывается достаточной, чтобы наблюдать наиболее яркие пятна картины Лауэ. Мы применяли обычную рентгеновскую трубку при 70 киловольтах и 10 миллиамперах. При растяжении не удавалось визуально заметить нагрузку, вызывающую пластическую деформацию. Однако фотографируя на одной и той же пластинке картины слабо и сильно нагруженного кристалла и пропуская рентгеновы лучи через очень тонкие диафрагмы, мы оказались в состоя-

нии измерить пластическую деформацию. Для исследования изменения углов необходимо пользоваться сплошным спектром, для исследования изменения размеров — монохроматическим. Упругий изгиб и кручение могут быть наблюдаемы и легко измерены как на фотографической пластинке, так и на флуоресцирующем экране.

Для качественного исследования явлений, протекающих во время пластической деформации, визуальный метод имеет то преимущество, что он показывает не окончательный результат, а весь процесс в целом.

Постепенно увеличивая нагрузку кристалла, мы, наконец, достигаем некоторого предела, после которого картина

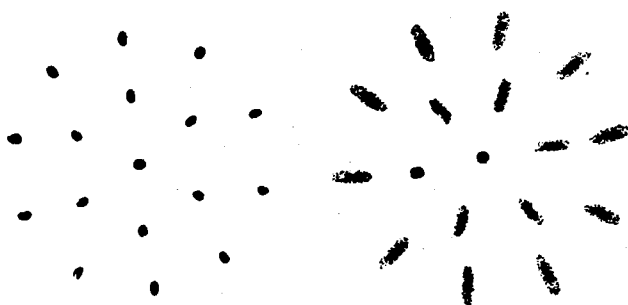


Рис. 7.

Лауэ внезапно меняется (рис. 7). Вместо системы пятен, соответствующих отражениям от одного ряда плоскостей кристалла, на картине оказываются несколько пересекающихся систем пятен, соответствующих нескольким кристаллам. Число таких систем возрастает по мере того, как прогрессируют деформации. Все эти системы имеют, однако, одну общую точку на картине — значит, и одну общую плоскость в кристалле. Таким образом можно видеть, что одиночный кристалл оказался раздроблен на несколько кусков, несмотря на то, что прозрачность и жесткость получившегося агрегата придают ему вид одиночного кристалла. Смещение и вращение обломков соответствуют скольжению в некоторой определенной кристаллографической плоскости (плоскость 110 в случае каменной соли) и вращению вокруг оси, перпендикулярной к плоскости, оставшейся неизменной,





соответствующей яркому неизменному пятну. Эта ось может быть либо перпендикулярной к плоскости скольжения, или же может лежать в этой плоскости (например, в каменистой соли это — направление оси {100}).

Нагрузка, при которой наблюдается первое изменение рентгенограммы, соответствует какому-то необратимому разрушению решетки и может быть названа пределом текучести. Дальнейшее исследование показало, что первый необратимый сдвиг не всегда возникает немедленно по достижении этого предела и что последующие сдвиги отделены друг от друга промежутками времени. Измеренный предел до некоторой степени зависит поэтому от скорости нагрузки. Эта ошибка прогрессивно уменьшается, когда мы переходим к более высоким температурам. Но даже и при комнатной температуре эта ошибка у каменной соли может быть понижена до 1%.

Существование такого определенного предела многократно оспаривалось. Опыты, произведенные над металлами и стеклами, привели к мнению, будто „все течет более или менее медленно“. На этом основании представление об определенном пределе принималось неохотно. Разумеется, невозможно установить, что данное тело не течет, пока самый термин „течь“ не ограничен некоторой минимальной скоростью. Мы можем, однако, утверждать, что при 500° Ц. нагрузка на 2%, не достигающая измеренного предела, не вызывает ни малейшего видимого изменения рентгенограммы, действуя на образец в течение 24 часов; между тем нагрузка, на 2% превышающая этот предел, вызывает изменение спустя одну секунду. Физически это означает, что этот предел имеет определенное физическое значение, даже если практически измеренное значение превышает теоретический предел, соответствующий бесконечно долгому времени.

Далее, мы убедились, что это явление зависит от внутренних напряжений, но не зависит от размера кристалла. Мы выбирали кристаллы одной и той же кристаллографической ориентации, но с различным отношением поперечного сечения к периметру. Предел текучести, измеренный

при четырех температурах между  $20^{\circ}$  и  $600^{\circ}$  Ц., оказывался всегда пропорциональным площади поперечного сечения, но не зависел от периметра (рис. 8). Предел оказывался также одним и тем же для сжатия и растяжения. Кристаллы каменной соли различного происхождения, а следовательно с различными примесями и с поверхностью, обработанной

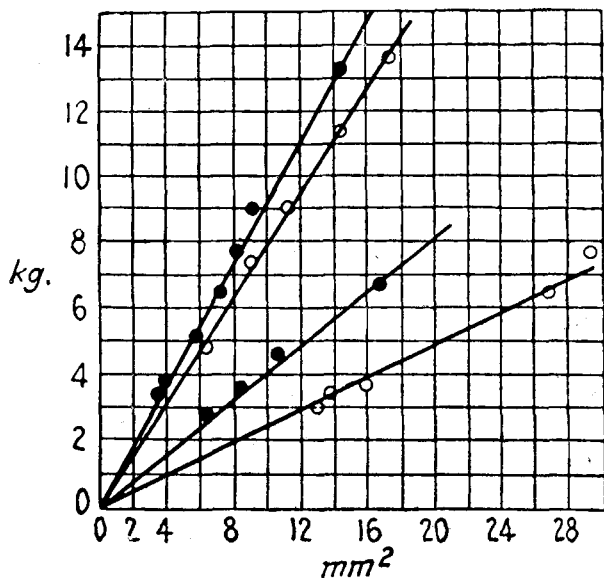


Рис. 8.

различными путями, например: растворенной в воде, полированной, сколотой и т. д., — все имели один и тот же предел, различаясь не более как на 2%. Мы, можем, следовательно заключить, что предел текучести, измеренный рентгеновыми лучами, имеет вполне определенный физический смысл.

Мы изучали затем зависимость этого предела от температуры и обнаружили, что предел текучести быстро убывает с ростом температуры и достигает нуля в точке плавления (рис. 9). Два гетерополярных кристалла, как то  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$ , затем металлы  $\text{Al}$  и  $\text{Mg}$ , весьма сходно вели себя в этом отношении. Мы пытались выяснить, обращается ли предел

текучести в точке плавления прямо в нуль, или же, сохраняя некоторое определенное, но малое значение, он скачком переходит в нуль уже в жидком состоянии. Опыт мог лишь ответить следующим образом: скачок меньше некоторой измеримой величины. Мы установили, что этот скачок меньше  $\frac{1}{100}$  значения предела текучести при комнатной температуре. При комнатной температуре предел этот оказывается равным, примерно,

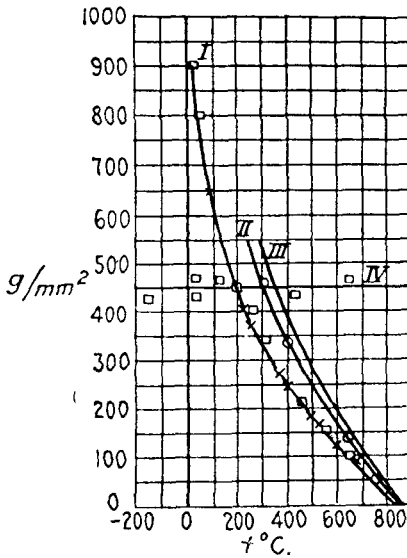


Рис. 9.

3 кг. Мы поэтому нагрузили кристалл 30 г и, постепенно повышая температуру, следили за изменением картины до достижения точки плавления. Четкость краев доказывала, что мы не достигли еще точки плавления. Помимо этого доказательства, начало плавления отчетливо обнаруживается по появлению неправильно рассеянных рентгеновых лучей и по общему просветлению флуоресцирующего экрана.

Можно думать, что совпадение точки плавления с падением точки текучести с точкой, где предел разрушения равен нулю, имеет реальное физическое значение, если предположить, что механизм плавления эквивалентен своего рода разрушению, вызываемому наличие предела при низких температурах. Когда малейшее скалывающее напряжение достаточно, чтобы вызвать разрушение, существование решетки становится невозможным, а тепло, поглощенное кристаллом, затрачивается на то, чтобы привести атомы в новое положение равновесия. Возможно, что это может объяснить то обстоятельство, что мы не знаем примеров перегретых кристаллов, между тем как все прочие пределы, как правило, могут быть превзойдены.

В статье, напечатанной летом 1926 г. в „*Zeitschrift für Physik*“, Георгиев указывает, что он обнаружил в висмуте конечный предел упругости при температуре плавления. Вид его кривой, которая, по видимому, вначале спускается прямо к нулю и внезапно, перед самой точкой плавления, меняет свой ход, наводит на мысль, что его результаты были искажены каким-то процессом рекристаллизации. Мы занимаемся ныне более детальным исследованием того же вещества.

Предел текучести зависит от направления разрывающих усилий в кристалле, вызывающих сдвиги в плоскости (110). Сдвиг происходит в определенной кристаллографической плоскости, а потому мы можем ожидать, что сдвиг связан не со скальвающим напряжением в этой плоскости, а с разрывающим усилием. На самом деле предел текучести зависит от ориентации натяжения. Это показывает рис. 9, где кривая I соответствует направлению [100] для приложенной растягивающей силы, кривая II измерена для направления [110], а кривая III — для [111].

Следует отметить, что все кривые достигают нуля при одной и той же точке — точке плавления. Численное значение отношения напряжений для двух направлений не соответствует, однако, равным скальвающим напряжениям в плоскостях (110). Предел текучести должен, следовательно, зависеть не только от величины скальвающего напряжения в плоскости (110), но также и от направления скольжения в этой плоскости. Этот результат не представляет собою ничего неожиданного, если только припомнить строение этой плоскости (110) в таком кристалле, как каменная соль. В самом деле, при скольжении по направлению [110] ряд положительных ионов скользят по отрицательным, подобно, напр., поезду, движущемуся по рельсам. При движении в направлении [100] в той же плоскости положительные ионы попеременно притягиваются отрицательными и отталкиваются положительными ионами так, что это движение напоминает движение телеги через ухабы и рытвины. Хотя в общем это заключение удовлетворяется, нам, однако, до

сих пор не удалось найти зависимость предела текучести от ориентации в плоскости (110) и изучить возможность сдвигов в других плоскостях помимо плоскости (110).

#### МЕХАНИЗМ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ.

Наблюдение посредством рентгеновых лучей границы разрушения кристалла дает величину силы, вызывающей необратимое изменение в строении кристалла. Кристалл обращается в порошок, и мелкие осколки, слипшись совершенно беспорядочно, скользят и поворачиваются друг относительно друга. Пластическая деформация не нарушает прозрачности кристалла; следовательно при этом разрушении в кристалле не образуется дыр размера длины волны света или больше ее. Далее, прочность кристалла, таким образом разрушенного, не понижается, но, наоборот, для разрыва пластически деформированного кристалла требуется большее напряжение, чем для разрыва однокристалла. Следовательно мы можем заключить, что при пластической деформации частицы расходятся на расстояния, не превышающие размера межатомных расстояний. Комбинация этих условий с условиями скольжения, требующими, чтобы скольжение происходило лишь в одной плоскости, а именно, например (110), т. е. в плоскости спайности, ограничивает беспорядочность расположения возможных обломков. В результате пластической деформации посредством сжатия или растяжения мы получаем не спрессованный порошок, но нечто, напоминающее волокнистую структуру, обладающую определенной осью или же определенной плоскостью симметрии. Полное восстановление образца после такого разрушения не может быть достигнуто посредством обратной деформации. Процесс, имеющий место при пластической деформации, необратим не только в том смысле, что произведенная работа превращается в теплоту, но и в том смысле, что, даже производя работу в обратном направлении, мы не сможем восстановить первоначальное состояние.

Несомненное внутреннее разрушение, имеющее место при пластической деформации, не исключает, однако, возможно-

сти остаточных явлений другого типа, каковые мы упомянули при рассмотрении изгиба каменной соли, а именно деформации, состоящей из ряда скольжений параллельно одной из кристаллографических осей без вращения. Рентгеновы лучи не могут обнаруживать такой деформации, так как при этом не меняется ориентация атомных плоскостей, отражающих лучи. Однако такая деформация может быть наблюдаема другими способами, как то: точное измерение размеров и формы кристалла или же исследование образца в поляризованном свете.

М. А. Левитская измеряла угол между концами прогнутого стержня из каменной соли посредством пучка света, отраженного от трех зеркал, укрепленных на стержне. Она тщательно отметила первое появление остаточной деформации и сравнивала его с грузом, необходимым для появления необратимого изменения, видимого в рентгенограмме. Эти измерения показали, что существует предварительная фаза пластических деформаций, при которых скольжение происходит без вращения, как это примерно изображено на рис. 6. Эта пластическая деформация, хотя также необратимая, и также развивающая теплоту, может быть уничтожена посредством воздействия обратного знака.

Следовательно мы должны различать два предела:

1. Предел упругости, вызывающий первую остаточную деформацию скольжения кристаллических слоев параллельно какому-либо из кристаллографических направлений без заметного вращения.

2. Предел текучести, который сводится к необратимому разрушению решетки кристалла. Он достигается при больших силах и обнаруживается рентгеновыми лучами по повороту решетки. Он состоит в скольжении по двум плоскостям, приводящем к повороту отдельных осколков вокруг одной из осей. Если мы себе представим, для примера, что в каменной соли происходит сдвиг по двум плоскостям (110) и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  под углом  $45^\circ$  к направлению силы, совпадающему с [100], то мы получаем вращение вокруг оси [100], лежащей в обеих плоскостях скольжения одновременно. За последние годы для многих металлических кристаллов были найдены

плоскости сдвига в целях выяснения процессов холодной обработки металлов. Эти исследования показывают, что указанные свойства каменной соли типичны для всех кристаллов.

Пластически деформированный кристалл уже не является более однокристаллом, но представляет собою агрегат малых смещенных кристалликов, слипшихся между собою настолько, что они представляют как бы одно целое. Можно спросить, изменяется ли при пластической деформации решетка каждого из осколков в отдельности. Исследование в поляризованном свете показывает наличие напряжений в кристаллах вследствие взаимных воздействий зерен друг на друга. Эти напряжения могут, однако, быть уничтожены посредством отжига кристалла при высокой температуре. Строение отдельных осколков было изучено далее посредством дебайевского метода в монохроматических лучах серебра. Этот метод показывает, что атомные расстояния не зависят от ориентации индивидуальных кристалликов. Было показано, что, несмотря на столь энергичную деформацию всего кристалла отдельные зерна остаются неизменными.

Призеденное выше кажущееся противоречие между возможностью пластической деформации и представлениями о кристаллической решетке разъяснилось. Никогда не наблюдалось изменение кристаллической решетки без наличия внешних сил, уравнивающих внутренние напряжения, созданные деформацией решетки. Таким образом деформированная решетка должна рассматриваться как равновесное состояние атомов, смещенных под действием одних лишь внешних сил, как и следует из свойств модели, которой мы пользуемся. Вопреки мнению О. Лемана (O. Lehmann), считавшего необходимым допустить, что кристалл, подвергнутый пластической деформации, представляет собой новый тип кристалла (гомеотропия второго рода), оказывается, что осколки такого кристалла не отличаются от первоначального кристалла ничем кроме размеров.

Чрезвычайно мощным и полезным методом изучения деформации в кристаллах является метод наблюдения кристалла в поляризованном свете между двумя николями. Если

кристалл прозрачен и обладает кубической симметрией, то он не будет давать двойного лучепреломления, пока он не подвергнут воздействию внешних сил. Величина двойного лучепреломления пропорциональна скалывающей силе или разности двух главных сил. Оптический метод может быть применен для измерения всестороннего давления, т. е. для определения модуля сжатия. И. В. Обреимов и Л. В. Шубников разработали метод измерения малых изменений показателя преломления, вызванных изменением плотности посредством погружения кристалла в жидкость, обладающую тем же показателем преломления. При этом применяются определенные смеси, позволяющие быстро подгонять показатель преломления жидкости к показателю кристалла. Применяя оба эти метода, мы изучаем объемную деформацию и деформацию сдвига. В изотропных телах или в некоторых кристаллах, вроде каменной соли, этих двух данных достаточно для полного описания напряжений.

Оптическое исследование естественных кристаллов показало, что они уже заранее обладают внутренними напряжениями. Будучи помещен между скрещенными николями, естественный кристалл никогда не может быть доведен до темноты. Продолжительный отжиг от  $600^{\circ}$  до  $700^{\circ}$  Ц. необходим для того, чтобы уничтожить все напряжения и сделать кристалл действительно однородным. Конструкция аппарата, применявшегося для нагрузки, была тщательно проработана для того, чтобы создать однородное натяжение по всему сечению кристалла. Это обстоятельство проверялось тем же оптическим методом. Постепенно нагружая кристалл и наблюдая картину в поляризованном свете, мы наблюдали первое появление остаточной деформации при нагрузках, составлявших лишь, примерно, одну десятую тех сил, которые вызвали разрушение целостности кристалла в рентгеновых лучах. Четкая, яркая линия появлялась на темном фоне и оставалась после удаления груза. При постоянной нагрузке, слегка превышающей этот предел упругости, через некоторое время появлялась вторая линия, параллельная первой, затем третья и т. д. Все эти линии являются проекциями плоскостей (110). Чаще они внезапно





пересекают весь кристалл, иногда начиная с одного края и быстро распространяясь через кристалл до другого края.

Компенсируя двойное лучепреломление, удалось измерить напряжения в кристалле и показать, что каждая такая плоскость разделяет кристалл на две части: Верхняя часть растянута, нижняя сжата. Как сжатие, так и растяжение особенно велики на границе и постепенно убывают по мере удаления от плоскости скольжения. Если мы станем рассматривать любой слой кристалла между двумя плоскостями скольжения, то мы заметим, что этот слой растянут в своих

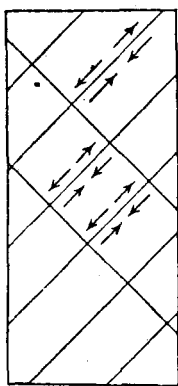


Рис. 10 а.

нижних слоях и сжат в верхних. Это означает, что все слои подвергнуты изгибающим усилиям. Действительно, когда процесс зашел уже достаточно далеко и образовались очень тонкие прослойки, мы легко можем видеть искривление плоскостей скольжения, достигающее иногда даже до  $30^\circ$ . Распределение главных напряжений, определенное на основе оптических данных, приведено на рис. 10 а.

При постоянной нагрузке промежутки времени между появлениями двух последовательных скольжений постепенно возрастают, пока не наступит полное прекращение появления новых сдвигов; тогда при нагрузке, превышающей первоначальный предел упругости, оказывается достигнутом новое упругое равновесие. Для того чтобы теперь продлить дальше процесс появления сдвигов, приходится увеличивать нагрузку. Чем больше число уже существующих скольжений, тем выше тот предел упругости, при переходе которого появляются новые скольжения. При всякой стадии процесса плоскости скольжения распределены совершенно равномерно. Каждая стадия процесса может быть охарактеризована числом существующих сдвигов, кривизной плоскостей скольжения или же пределом упругости. Общий вид описанной нами картины дан на рис. 10 б.

Явления пластической деформации этого типа состоят из ряда сдвигов, параллельных некоторой кристаллографиче-

ческой плоскости, и создаются скальвующим усилием в данной плоскости. Для того чтобы иметь правильное описание этого явления, желательно было изучить сначала лежащее в его основе элементарное явление — чистый однородный сдвиг — в зависимости от ориентации плоскости сдвига, от величины усилия и от температуры. Можно ожидать, что даже в плоскости спайности (110), сдвиг будет зависеть от направления усилия в данной плоскости. Действительно ряд ионов в направлении  $[100]$ , лежащем в данной плоскости, состоит попеременно из положительных и отрицательных ионов. В нормальной решетке каждый ион встречает ион противоположного знака в соседнем слое. Если следующий слой сдвинется относительно первого в этом направлении, то после смещения на половину межуточного расстояния отрицательные ионы заменят собою положительные. В этот момент встретятся ионы одинаковых знаков, и слой, который ранее притягивался, теперь станет отталкиваться. При дальнейшем полупериоде перемещения притяжение восстанавливается, и снова встречаются противоположные ионы. Таким образом сдвиг в направлении  $[100]$  будет периодически вызывать притяжение и отталкивание скользящих поверхностей. При таких условиях перемещение равносильно движению телеги по ухабам плохой дороги.

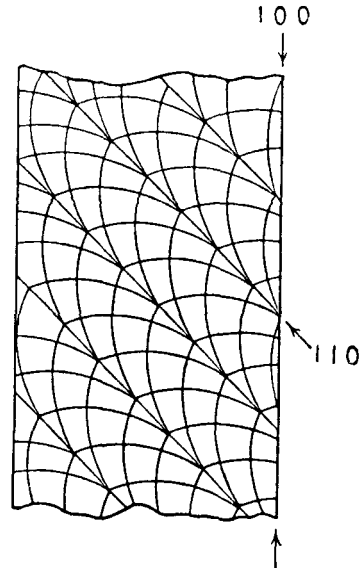


Рис. 10 в.

Рассматривая направление  $[110]$  в той же плоскости (110), мы видим, что оно состоит из ионов одного знака, чередующихся рядом ионов противоположного знака в следующем слое. Скольжение в этой плоскости будет происходить при постоянном притяжении между скользящими поверхно-

стями. Только размер притяжения будет периодически меняться. Такое перемещение будет походить на движение вагона по рельсам.

На рис. 11 дано распределение ионов в плоскости (110) и указаны направления  $[100]$  и  $[110]$ . Мы должны представить себе следующий слой с противоположными зарядами над нижним атомным слоем. Для того чтобы создать сдвиг в данном направлении, мы зажимали стержень из каменной соли между стальными державками (рис. 12). Одна из них

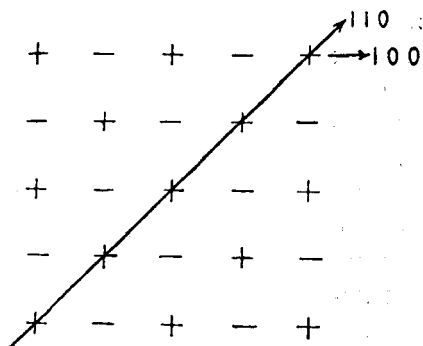


Рис. 11.

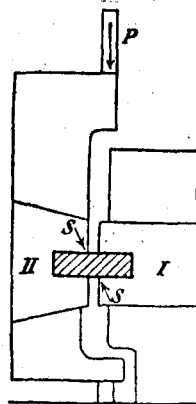


Рис. 12.

(I) была неподвижна, вторая (II) могла перемещаться строго параллельно под действием груза  $P$ , приложенного в точке над щелью между державками I и II.

При таком устройстве изгиб стержня был доведен до минимума. Изгиб пропорционален кубу длины, в то время как сдвиг не зависит от расстояния между двумя парами, действующими на концах. Чем меньше расстояние между зажатыми концами, тем меньше изгиб. Впрочем, усилия в точках, отмеченных стрелками  $S$ , быстро превышают предел упругости, возникает пластическая деформация, вызывающая увеличение изгиба. Мы до некоторой степени исключаем этот источник ошибки, уменьшая площадь поперечного сечения в середине посредством надреза, соответствующего площади, зажатой в державках.

Исследование еще не закончено и не дало еще определенных количественных результатов, однако полученные уже некоторые качественные результаты бросают свет на явление пластичности. Исследование было начато проф. П. Эренфестом (P. Ehrenfest) и мною, а затем велось М. В. Классен. Мы обнаружили, что сдвиг нагретой каменной соли и цинка происходит малыми скачками, причем каждый из них сопровождается шумом, напоминающим тиканье часов. В комнате при отсутствии шума эти тики хорошо слышны и следуют через правильные промежутки времени. Можно отметить много сотен тиков, причем частота их зависит от приложенного груза. Скачки становятся заметными и слышными только при значительной уже пластической деформации. В начальной стадии сдвига наблюдались оптическим методом.

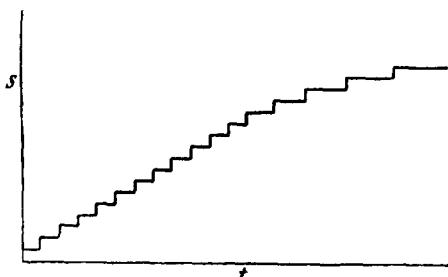


Рис. 13.

М. В. Классен измеряла относительные перемещения державок посредством отражения света от двух зеркал, пользуясь увеличением в 10 000. Она обнаружила, что не только промежутки времени между двумя тиками замечательно постоянны, но что и размер отдельных скачков при данных условиях остается неизменным в пределах 10%. Можно было наблюдать тысячи скачков. Промежутки между скачками, однако, постепенно возрастают, затем скачки становятся редкими и, наконец, прекращаются вовсе. Величина скачка все время остается постоянной. Рис. 13 дает общее представление изменения деформации со временем. Увеличивая груз  $P$ , мы одновременно увеличиваем частоту скачков. Частота равна нулю при пределе упругости  $P_0$ , поэтому мы вправе рассматривать частоту как функцию  $(P - P_0)$ . Размер скачка, повидимому, не зависит от  $(P - P_0)$  как при изменении  $P$ , так и при возрастании  $P_0$ . При малых значениях  $(P - P_0)$  промежутков времени между двумя

скачками может доходить до 30 минут, но закономерность явления остается неизменной.

При низких температурах размер скачков уменьшается. Мы можем считать  $S$  функцией температуры.

Как уже было указано выше, предел упругости  $P_0$  возрастает с числом  $N$  сдвигов, уже произведенных на единицу длины  $L$ .

Согласно этому утверждению мы можем считать

$$Z = \frac{\Delta N}{\Delta t} = F(P - P_0) \quad [1]$$

$$P_0 = f\left(\frac{N}{L}\right) \quad [2]$$

$$S = \varphi(T). \quad [3]$$

Скорость пластической деформации может быть выражена через

$$v_p = \frac{\Delta S}{\Delta t} = Z \cdot S = \Phi(P, N) \varphi(T). \quad [4]$$

Эта скорость принципиально отличается от аналогичной скорости  $vf$  в вязкой жидкости. Количество движения, перенесенное через единицу сечения за время  $\Delta t$  в вязкой жидкости, где скорости перемещения двух слоев, отстоящих друг от друга на  $\Delta x$ , отличаются на  $\Delta v$ , будет

$$\Delta q = \eta \frac{\Delta v}{\Delta x} \Delta t,$$

где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения. Сила трения на единицу сечения в таком случае равна

$$P = \eta \frac{\Delta v}{\Delta x}.$$

Если скорость одного слоя равна нулю, а другого  $vt$ ,

то

$$P = \eta \frac{vt}{\Delta x},$$

или

$$vf = \frac{1}{\eta} P \Delta x. \quad [5]$$

Соппротивление течению происходит из-за переноса количества движения и создается градиентом скоростей в направлении  $X$ . Ничего подобного нельзя обнаружить при пластической деформации, несмотря на сходность математических законов. Пластическая деформация развивается скачками. В промежутке между двумя скачками скорости во всем кристалле равны нулю. Во время скачка скорости не зависят от действующей силы. Сила определяет число скачков в секунду или промежуток времени между двумя последовательными скачками. Сила, создавая напряжение в кристалле, воздействует на какой-то процесс, идущий в это время и подготовляющий следующий скачок. Объяснение этого процесса является сейчас наиболее важным вопросом в объяснении пластической деформации. Другая задача есть объяснение постоянства  $S$ . Наконец мы должны объяснить, почему распределение плоскостей скольжения  $\frac{\Delta N}{\Delta L}$

столь равномерно. Ни  $Z$ , ни  $S$ , ни даже  $\frac{\Delta N}{\Delta L}$  не обнаруживают статического характера. Вопреки тому, что можно было ожидать, они все определяются строгими законами, отклонения от которых не превышают ошибок наблюдения.

Наше знание механизма пластической деформации и количественные законы, ею управляющие, не достаточны для построения определенной теории. Тем не менее, мы перечислим здесь несколько возможных гипотез, объясняющих сущность описанных здесь таинственных явлений.

Увеличение предела упругости посредством пластической деформации, или, говоря языком технологов, посредством холодной обработки, ныне нередко приписывается изгибам кристаллических пластов. Предполагается, что скольжение в нормальном кристалле с плоскими поверхностями проще, чем в кристалле с изогнутыми атомными поверхностями, что и объясняет упрочнение при пластической деформации. Хотя кривизна на самом деле существует, но она обычно невелика, и трудно понять, как может этот факт объяснять столь сильное упрочнение. Скольжение вдоль плавной изо-

гнутой поверхности должно было бы быть почти столь же легким, как и вдоль плоской.

Другая напрашивающаяся сама собой гипотеза предполагает, что скольжение вдоль какой-либо поверхности разрушает правильность ее атомного расположения. Поверхность становится в атомном масштабе шероховатой. Эта неправильность простирается от плоскости скольжения внутрь кристалла и постепенно убывает с расстоянием. Чем более неправильна данная часть кристалла, тем больше должна быть сила, способная вызвать скольжение. Легко видеть, что новый сдвиг произойдет в середине слоя, где искажение наименьшее, и притом оно произойдет сначала в наиболее толстом слое. Предел упругости зависит от расстояния между новой плоскостью скольжения и предыдущей. Этой гипотезой объясняется как увеличение предела упругости с числом скачков на единицу длины, так и распределение плоскостей скольжения на равных относительных расстояниях. Тепловое движение будет постепенно разрушать неправильности и будет облегчать появление нового скачка по истечении некоторого промежутка времени.

Третья гипотеза может рассматривать сдвиг как разрядку упругой энергии, накопленной в единичном пласте. Сдвиг приводит к появлению двух новых поверхностей с разрушенной решеткой; такие поверхности будут обладать более высокой потенциальной энергией, чем первоначальный кристалл. Если скольжение происходит в течение меньшего времени, чем требуется для прохождения звука через весь кристалл, энергия сообщается малой областью кристалла около новой поверхности. Прежние сдвиги представляют собой слои с различными скоростями звука, отражающие упругие волны, распространяющиеся по направлению к плоскости, где происходит новый сдвиг. Таким образом возможно, что энергия берется всего лишь из одного или нескольких пластов. Запас энергии  $U$  в пласте толщины  $D$  и поверхности  $S$  при усилии  $p$  будет

$$U_1 = \frac{1}{2} EDS p^2,$$

а энергия, необходимая для сдвига,

$$U_2 = 2aS.$$

Наименьшее усилие  $p_0$ , способное вызвать сдвиг, т. е. предел упругости, равно

$$p_0 = 2 \sqrt{\frac{a}{E}} \sqrt{\frac{1}{D}}. \quad [6]$$

Формула [6] может объяснить закономерность пластов и увеличение предела упругости при холодной обработке. Рассматривая условия после сдвига как новое состояние упругого равновесия, соответствующее аморфному состоянию, мы можем найти некоторое объяснение постоянству размера сдвигов.

Покуда, однако, мы еще не имеем более точных данных и пока вид функций [1], [2] и [3] остается невыясненным из новых опытов, дальнейшее обсуждение механизма пластической деформации кажется беспредельным. Мы, впрочем, можем утверждать, что хотя модель кристаллической решетки в ее нынешней форме оказалась недостаточной для объяснения пластической деформации, тем не менее в данной области не видно аргументов, говорящих против основных предпосылок этой модели.

### Прочность.

В наибольшем противоречии с предсказаниями электрической теории решеток оказывается прочность твердых тел. Мы подсчитали максимальную величину сцепления в каменной соли на основании теории кристаллических решеток и нашли ее порядка  $300 \text{ кг/мм}^2$  для всестороннего растяжения. Одностороннее растяжение при комнатной температуре дало бы около  $200 \text{ кг/мм}^2$ . Между тем, наблюдаемая прочность отдельных кристаллов каменной соли на растяжение не превышает  $0,5 \text{ кг/мм}^2$ . Создавая растягивающее усилие, равномерно распределенное по поперечному сечению, и исключив таким образом эксцентрические силы, вызывающие изгиб, мы получим значения для прочности, отличающиеся



друг от друга не более как на 10% при среднем  $0,44 \text{ кг/мм}^2$ . Понижение температуры до температуры жидкого воздуха не влияет заметным образом на прочность каменной соли. Также не вызвал какого-либо изменения нагрев до  $200^\circ \text{Ц}$ . (кривая IV, на рис. 9). Выше этой температуры прочность, казалось, росла.

Однако выяснилось, что при высоких температурах прочность измерялась на самом деле не на одиночных кристаллах, а на кристаллических агрегатах. Это объяснялось тем, что при  $200^\circ \text{Ц}$ . предел упругости кристалла падает до  $0,44 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. равен пределу прочности. Таким образом при температурах выше  $200^\circ \text{Ц}$ . предел упругости оказывается ниже предела прочности. Увеличивая постепенно нагрузку, мы сначала достигаем предела упругости, причем наступает пластическая деформация, разрушающая решетку кристалла. Как уже упомянуто было, процесс пластической деформации увеличивает прочность кристалла во много раз.

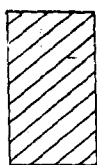


Рис. 14.

Дабы установить количественный закон зависимости прочности от степени деформации и от искажения решетки, мы определяем эту степень деформации по изменению сечения. Мы видели, что пластическое растяжение кристалла заключается в скольжении вдоль некоторых кристаллографических плоскостей — для каменной соли вдоль плоскости (110). В результате таких сдвигов (рис. 14) цилиндрический стержень превращается в ленту, ширина которой  $B$  равна первоначальному диаметру стержня, а толщина  $D$  постепенно убывает в процессе растяжения. Поперечное сечение  $s$  становится меньше первоначального сечения  $S$ . Отношение  $\frac{S}{s}$  дает некоторую меру степени пластической деформации. Нанося прочность как функцию этого отношения, мы получили кривую, приведенную на рис. 15.

При деформации, соответствующей  $\frac{S}{s} = 35$ , прочность достигала  $5 \text{ кг/мм}^2$ , т. е. примерно в 12 раз превышала

прочность одиночного кристалла. Отсюда явствует, что значение прочности, найденное из опытов над растяжением, не выражает собою прочности одиночного кристалла выше  $200^{\circ}$  Ц., но соответствует прочности при данной степени пластической деформации, имевшей место к моменту разрыва. Но поскольку развитие пластической деформации требует времени, можно ожидать, что, укорачивая промежуток времени между моментом перехода через предел упру-

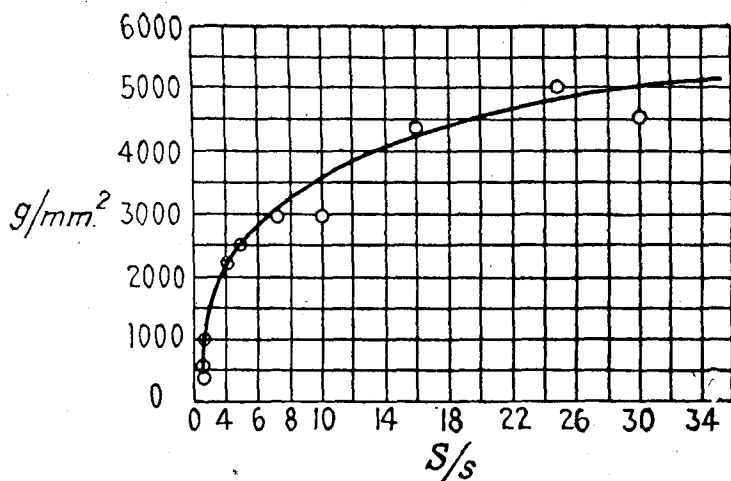


Рис. 15.

гости и моментом разрыва, мы уменьшим размер ошибки. Действительно, сокращая это время, мы имеем возможность наблюдать вплоть до  $650^{\circ}$  Ц. гораздо меньшую прочность, чем измеренная нами ранее. Она стремилась к некоторому более низкому пределу. Однако при получении этого результата необходимо было при нагрузке избегать резких толчков. Мы должны в таком случае считать этот постоянный низкий предел — пределом прочности одиночного кристалла. Как показывает рис. 9, этот предел прочности сохранял вплоть до  $650^{\circ}$  Ц. то же значение, что и при комнатной температуре. Таким образом в диапазоне температур от  $-180^{\circ}$  Ц. до  $+650^{\circ}$  Ц. прочность каменной соли остается приблизительно постоянной.

Пересечение кривых, соответствующих пределу прочности, с кривыми, соответствующими пределу упругости, повидимому, представляет собой общее свойство всех кристаллов. Прочность однокристалла всегда превышает предел упругости при приближении к точке плавления, здесь предел упругости падает до нуля. При достаточно низких температурах предел упругости растет быстрее, чем прочность, и превосходит последнюю. При более высоких температурах кристалл будет разрываться как пластическое тело, при более низких температурах это будет разрыв хрупкого тела, т. е. разрыв будет происходить раньше, чем появится какая-либо пластическая деформация. Следовательно хрупкость и пластичность не являются свойствами различных тел, но обе они определяются температурой и характером деформации одного и того же тела. Всякое тело хрупко при низких и пластично при высоких температурах. Точка пересечения на рис. 9 для данного типа деформации определяет температуру, при которой хрупкое тело становится вязким. Нам при этом не нужно предполагать, как это делал О. Лешан для объяснения пластичности, наличия специальной гомеотропии второго рода в каменной соли — гомеотропии, существующей при высоких температурах и отсутствующей при низких.

Подбирая соответственно температуру, можно придать телу как раз желаемые механические свойства. Так, напр., для того чтобы избежать возникновения пластических деформаций и ухудшения кристалла при обработке одиночных кристаллов свинца и цинка, следует понизить температуру до температуры жидкого воздуха. В других случаях можно рекомендовать нагревание.

Прочность одиночных кристаллов на растяжение примерно в 500 раз меньше, чем вычисленный максимум для сил сцепления, и разрыв наступает прежде, чем может быть замечено существенное отклонение от закона Гука. Даже пластически деформированные кристаллы обладают в 40 раз меньшей прочностью, чем следовало бы ожидать. Если электрическая теория не ошибается в своих основных предположениях, это противоречие не должно существовать. Впро-

чем, весьма возможно, что обычно наблюдаемый разрыв, при растяжении не имеет ничего общего с истинной прочностью. Мы можем легко понять, что постепенный частичный разрыв требует гораздо меньшей силы, чем разрыв одновременно по всему поперечному сечению. Допустим, например, что на боковой поверхности растянутого стержня существует малая, но очень резкая трещина. Распределение усилий будет таково, что на краю трещины усилие будет чрезвычайно концентрированным, как это явствует из диаграммы рис. 16.

Если радиус кривизны дна трещинки достаточно мал, отношение усилия у края трещины к среднему усилию на все поперечное усилие может оказаться весьма большим; можно предполагать, что это имеет место в кристалле. В самом деле подсчет показывает, что отношение усилия, существующего у трещины, к среднему усилию на поперечном сечении образца может оказаться порядка нескольких сотен. Сравнивая энергию в данном состоянии с энергией, которая будет создана, если трещина станет возрастать, Гриффизс (Griffith) и Вольф (Wolf) сформулировали условия, способствующие росту трещины; в надорванном кристалле этот процесс приводит в конце концов к полному разрыву образца. Гриффизсу удалось показать экспериментально, в какой мере может быть понижена прочность от присутствия этих трещинок.

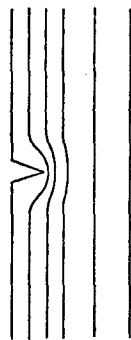


Рис. 16.

Если этим объясняется малая прочность кристаллов на растяжение, то, очевидно, состояние поверхности, с которой начинаются надрыв и разрушение образца, должно играть существенную роль: в таком случае необходимо найти еще объяснение тому факту, что наблюдаемая прочность на растяжение постоянна в пределах 10%.

Влияние состояния поверхности на прочность каменной соли действительно наблюдали и описали В. Фогт (W. Voigt), Селла (Sella) и Г. Мюллер (Müller).

Первые два автора нашли, что прочность кристаллов каменной соли зависит не только от ориентации усилия, но и от ориентации внешних поверхностей, ограничивающих кристалл. Они обнаружили, напр., что прочность кристалла с поверхностями (110) оказывается почти вдвое больше прочности кристалла с поверхностями (100). Однако необходимо

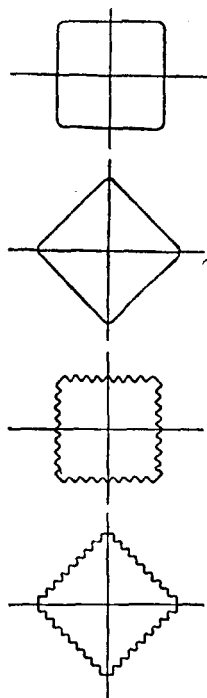


Рис. 17.

отметить, что острота краев кристалла в обоих случаях весьма различна. Я пытался избежать этого возражения, изготовляя кристаллически образцы, в которых истинная поверхность была различной при одной и той же форме кристалла, а края всегда были закруглены, как показано на рис. 17.

Но в этих образцах не было найдено влияний того порядка, какой приводится Фогтом и Селла. Наблюдаемые значения предела прочности в этих опытах оказывались лишь рассеянными в несколько большем диапазоне, чем обычно.

Г. Мюллер нашел, что прочность, выраженная через растягивающее усилие на единицу поперечного сечения, возрастает с  $0,5 \text{ кг/мм}^2$  до  $7 \text{ кг/мм}^2$ , когда сечение уменьшается примерно с  $20 \text{ мм}^2$  до  $0,3 \text{ мм}^2$ . Это должно было бы означать, что прочность зависит не только от поперечного сечения, но и от периметра образца. В противоположность этим утверждениям М. А. Левит-

ская нашла, что в том случае, когда исследовались одинаковым путем изготовленные кристаллы, при изменении поперечного сечения в пределах от  $36$  до  $0,1 \text{ мм}^2$ , влияние изменения периметра отсутствует. Мы подозреваем, что результаты Мюллера объясняются обработкой кристаллов водой, ибо, как мы покажем ниже, вода в сильной степени влияет на прочность. На рис. 18 кривая I приводит результаты Мюллера, а кривая II — результаты М. А. Левитской.

В листках слюды уменьшение толщины до 0,1 мм не влияет на прочность, однако, при уменьшении толщины с 0,01 до 0,001 мм прочность, как показал А. Вальтер, возрастает, примерно, в 4 раза; при температуре жидкого воздуха этот эффект еще удваивается.

Ни опыты Фогта и Селла, ни опыты Г. Мюллера не доказывают существенного влияния состояния поверхности на разрыв образцов каменной соли обычных размеров. Если таким образом действительно трещинки повинны в разрыве кристаллов, то они очевидно должны быть со-

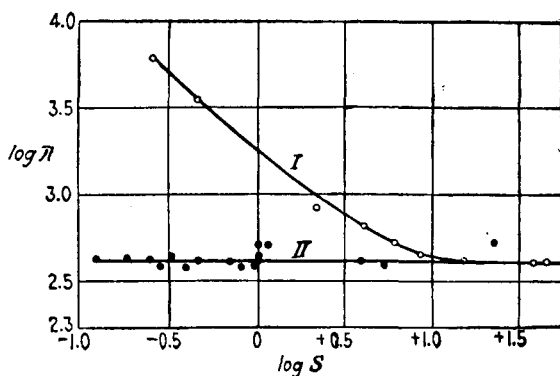


Рис. 18.

зданы каким-то закономерным процессом, а их глубина и острота определяются структурой кристалла. Увеличение прочности при толщинах порядка величины 1  $\mu$  свидетельствует, что трещинки имеют размер от 0,1  $\mu$  до 0,01  $\mu$ , или от  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$  см.

Хотя описанные опыты не подтверждают теории, приписывающей малую прочность влиянию поверхности, но они не противоречат этой гипотезе. Даже не зная механизма образования трещинок, мы можем ожидать, что процесс их образования требует времени. Иначе говоря, свежая поверхность должна отличаться от старой поверхности. Непрестанно обновляя поверхность посредством растворения ее в воде, мы можем предупредить появление трещинок. Чем быстрее будет удаляться водкою старая поверхность, тем более ве-

роютно предположение, что трещинки не успеют образоваться. Некоторые указания такого рода даются свойством каменной соли становиться пластичной в воде; это свойство означает, что предел прочности становится выше предела упругости.

М. А. Левитская и я попытались поэтому разрывать кристаллы каменной соли, погруженные в горячую воду, и мы нашли, что при этом прочность значительно возрасла, каменная соль всегда разламывалась в сухом сечении даже тогда, когда поперечное сечение сухой части по крайней мере в 10 раз превосходило сечение части кристалла, погруженной в воду. Растворяя постепенно кристалл, мы уменьшали сечение мокрой части, пока образец не разрывался по шейке толщиной около 0,2 мм, в то время как сухая часть имела толщину около 6 мм. Рассчитывая усилие при разрыве как отношение приложенного груза к поперечному сечению образца, мы нашли предел прочности до 30 и даже до 160 кг/мм<sup>2</sup>. Эти значения уже в достаточной мере близко подходят к теоретической прочности 200 кг/мм<sup>2</sup>.

Прежде чем наступал разрыв, достигался предел упругости, соответствующий при комнатной температуре 0,9 кг/мм<sup>2</sup>, и в момент, когда происходил разрыв, кристалл оказывался пластически деформированным. Измерявшаяся прочность была, таким образом, не прочностью одиночного кристалла, но прочностью кристаллического агрегата. Тем не менее этот результат является существенным для электрической теории кристаллов, ибо он показывает, что внутренняя прочность каменной соли не меньше 160 кг/мм<sup>2</sup> и что кристаллики каменной соли могут выдержать подобные усилия. Этот результат весьма удовлетворительно подтверждает расчет сил сцепления, данный электрической теорией.

М. Полани (M. Polanyi) и В. Эвальд (W. Ewald) возражали против наших результатов. Они высказывали предположение, что влияние воды заключается не в увеличении прочности, а в понижении предела упругости. Поэтому, указывали они, каменная соль становится пластичной и ее прочность будет возрастать вследствие явления пластиче-

ской деформации, как указывалось на рис. 15. Хотя, может быть, такой ход мыслей и правилен, фактический процесс не соответствует этим утверждениям. Мы измеряли одновременно и предел упругости в той мере, как он выявляется рентгеновыми лучами, и предел прочности одиночного кристалла по быстро возрастающей нагрузке. В противоположность предположениям М. Полани и В. Эвальда предел упругости был в пределах 1% один и тот же как в воде, так и в сухом воздухе. Кристалл, который не разрывался в воде при напряжениях до  $5 \text{ кг/мм}^2$ , будучи затем высушен, обладал нормальной малой прочностью в  $0,4 \text{ кг/мм}^2$ , соответствующей недеформированному кристаллу. Эта непосредственная проверка гипотезы М. Полани и В. Эвальда не подтвердила ее, но, наоборот, доказала, что увеличение прочности в воде не связано с пластической деформацией.

Любопытно выяснить, сколько времени на самом деле требуется для того, чтобы привести свежую поверхность с высокой прочностью к нормальным условиям, при которых поверхность покрыта, как я думаю, маленькими трещинками. Лучше всего это можно наблюдать, испытывая каменную соль на изгиб. При комнатных температурах предел упругости на изгиб, повидимому, лишь немногим ниже усилия, вызывающего излом; поэтому при изгибающих усилиях куски каменной соли оказываются хрупкими. Под водой они становятся гибкими, что указывает на увеличение прочности. Если удалить образцы из воды, то оказывается, что некоторые из них остаются гибкими в течение многих секунд, минут, а иногда даже дней, в особенности, если их поместить в вакуум. Образцы различного происхождения ведут себя различно. Некоторые из них становятся хрупкими немедленно по удалении их из воды.

Мы заметим, что насыщенный раствор соли или сухое масло не влияет на прочность. То же оказалось в отношении газов водорода, углекислоты, а также при сохранении кристалла в течение многих дней в пустоте. Прочность всегда равнялась примерно  $0,5 \text{ кг/мм}^2$ .

Хотя разрыв каменной соли в горячей воде на самом деле обнаруживал ожидаемую прочность, но это не была



прочность одиночного кристалла. Экспериментальные трудности не позволяли нам измерять на однокристаллах под водой усилие больше  $10 \text{ кг/мм}^2$ .

Но есть и другой путь — избежать влияния поверхностных трещин. Если распределение усилий таково, что поверхностные слои не растягиваются, влияние поверхности будет исключено. Ни трещины, ни какое-либо другое поверхностное явление не может влиять на процесс разрыва, происходящий внутри, где усилие достигает максимального значения. Такого рода испытание можно осуществить, если подвергнуть внезапному и всестороннему нагреву шар. Внешние слои расширятся прежде других и растянут холодную центральную часть, создавая всестороннее растяжение. Именно такова деформация, которая рассматривается при выводе сил сцепления из электрической теории кристаллических решеток. Ясно, что на поверхности никогда не может существовать радиального натяжения, ибо поверхность может свободно расширяться и никакие силы на нее не действуют. Распределение усилий внутри сферы было рассчитано Г. А. Гринбергом. Оно состоит в равномерном натяжении  $T$ , идущем от поверхности к центру и достигающем его через время  $\tau$ , определенное теплопроводностью. Это натяжение имеет максимум

$$T_{\max} = A(t - t_0),$$

где  $A$  — коэффициент, равный  $0,08 \text{ кг/мм}^2$  для каменной соли;  $t$  и  $t_0$  суть начальная и конечная температуры сферы.

Время  $\tau$  оказывается для каменной соли равным

$$\tau = 1,9 r^2 \text{ сек.},$$

где  $r$  — радиус сферы.

Помимо радиального натяжения в сфере должно появиться и касательное усилие, которое приведет к сжатию, отличному от нуля на поверхности в первые стадии нагрева. Но сжатие не столь опасно по своему влиянию на прочность, как растяжение.

Несколько шаров из каменной соли сначала охлаждались в жидком воздухе, а затем внезапно погружались в горячую воду при  $100^\circ \text{ Ц.}$  или расплавленное олово при  $600^\circ \text{ Ц.}$

Если были приняты меры к тому, чтобы нагрев шара был равномерным, то ни растрескивания, ни разрыва не наблюдалось. Наибольшее всестороннее натяжение в центре должно было доходить в этих опытах до  $60 \text{ кг/мм}^2$ . Центральная часть оставалась холодной, так что кристаллическая решетка не разрушалась. В поверхностных слоях могла иметь место пластическая деформация, но за время в полсекунды, необходимое для того, чтобы вызвать в центре усилие в  $60 \text{ кг/мм}^2$ , деформация не могла далеко развиться. Действительно, в малых шарах следов такой деформации обнаружено не было. Поэтому можно быть уверенным, что истинное натяжение в центре было немногим меньше значений, вычисленных в предположении совершенной упругости.

Хотя опыт с шаром не дает количественного значения истинного предела прочности, но он, однако, доказал, что этот предел превышает  $60 \text{ кг/мм}^2$ . Этим опытом, стало быть, показано, что наблюдаемая обычно малая прочность в  $0,5 \text{ кг/мм}^2$  не имеет ничего общего с истинным сцеплением. Это последнее по своему порядку величины совпадает, наоборот, с вычисленным из теории.

Вопросы прочности твердых мелкокристаллических тел, влияние размера и расположение кристаллических зерен, холодной обработки и т. п., повидимому, в значительной степени зависят от образования маленьких трещинок как внутри зерен, так и на границе между кристаллическими зернами. Рассчитанная по электрической теории прочность дает нам поэтому высший предел прочности кристалла, который в то же время является вообще наивысшим достижимым пределом прочности.

Исследование упругих свойств кристаллов в этом и предшествующих отделах привело нас к заключению, что все без исключения наблюдаемые факты согласны с теорией кристаллических решеток. Все противоречия, касающиеся явления упругого последствия пластичности и прочности, оказались кажущимися противоречиями. Общие предсказания теории были подтверждены и качественно и количественно.

Впрочем выяснилось, что теория в своей современной форме не в состоянии объяснить механизма некоторых

упругих явлений, как то: скольжение в кристаллической решетке, появление трещинок на поверхности и т. д. Для построения точной модели кристалла необходимо детальное изучение этих явлений.

---

БИБЛИОГРАФИЯ.

- А. Ф. Иоффе. Упругие и электрические свойства кварца. Петроград 1915 г. („Изв. Политехн. Института“, т. XXIV; там же вся литература по 1915 г.).
- А. Joffe, M. W. Kirpitschewa, M. A. Lewitzky, Zeitschrift für Physik. Bd. 22. S. 286. 1924.
- А. Joffe, M. W. Kirpitschewa, Phil. Mag. (6) 43, p. 204. 1922.
- N. Georgieff u. E. Schmid, Zeitschrift für Physik. Bd. 36, S. 759. 1926.
- А. Joffe u. M. Lewitzky. Zeitschrift für Physik. Bd. 31, S. 575. 1925.
- М. А. Левитская, Ж. Р. Ф.-Х. О. 1925, Z. f. Phys.
- И. В. Обремов и Л. В. Шубников. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1927, ZS. f. Phys. 1927.
- М. В. Класе, Ж. Р. Ф.-Х. О. 1927, 1928.
- А. Joffe, M. W. Kirpitschewa, M. A. Lewitzky. Zeitschrift für Physik. 1924. Ж. Р. Ф.-Х. О.
- Griffith, Proceedings of the Intern. Congress for Applied Mechanics. Delft 1924 (edited 1925), p. 55.
- Voigt und Sella. Wied. Ann., 48, S. 636. 1893.
- H. Müller, Zeitschrift für Physik. Bd. 25, S. 223. 1924.
- M. Polanyi u. W. Ewald, Zeitschrift für Physik, Bd. 28. S. 29. 1924.
- А. Joffe u. M. Lewitzky. Zeitschrift für Physik. Bd. 35. S. 442.
- М. Polanyi u. G. Sachs. Zeitschrift für Physik. Bd. 33, S. 697. 1927.
-

## ВОЛНЫ ЛИ ЭЛЕКТРОНЫ?

*К. Дэвисон, Нью-Йорк* <sup>1)</sup>

Уже самое заглавие, выбранное мною для сегодняшнего сообщения: „Волны ли электроны“, показывает, что возникли определенные сомнения относительно природы электронов. И, действительно, были обнаружены явления, в которых электроны ведут себя вовсе не как частицы, а скорее как волны.

В качестве примера такого поведения я опишу простейший тип тех опытов, которые мы с доктором Джермером (Germer) производили в течение последних нескольких месяцев. Мы направляли узкий пучок электронов на грань кристалла никеля и обнаружили, что при известных условиях из кристалла начинает выходить резко очерченный пучок электронов в направлении правильного отражения, т. е. сообразно закону „угол отражения равен углу падения“.

На первый взгляд может показаться, что в этом нет ничего странного. В самом деле, почему бы электронам не испытывать правильного отражения от поверхности металла? Мы знаем, что Ньютон и другие сторонники корпускулярной теории света ничуть не смущались фактом правильного отражения света от плоского зеркала. Это явление может быть легко объяснено. Хорошо известно, что при упругом ударе между частицей и плоской поверхностью, частица отскакивает по закону правильного отражения, —

---

<sup>1)</sup> Доклад, читанный в заседании Франклиновского института в Филадельфии 21 марта 1928 г. Journ. of the Franklin Institute, May, 1928, 597.

отсюда по корпускулярной теории и следовало правильное отражение света. Почему же таким путем не может быть объяснено и правильное отражение электронов?

Дело здесь в том, что давая такое описание отражения, сторонники корпускулярной теории находились в более благоприятных условиях, чем находимся мы сейчас. Они совершенно не были связаны представлениями о размерах корпускул и ничего не знали о структуре поверхности металла. Мы же имеем основания считать, что диаметр электрона — величина порядка  $10^{-13}$  см. Мы знаем, далее, что порядок величины диаметра атома —  $10^{-8}$  см и что наименьшее расстояние между атомами в кристалле никеля есть  $2,48 \cdot 10^{-8}$  см. Если принять  $10^{-13}$  см за единицу длины, то диаметр электрона будет равен 1, диаметр атома никеля — 100 000, а наименьшее расстояние между атомами в кристалле никеля — примерно 250 000.

Ясно, что дать объяснение правильного отражения таких маленьких частиц, как электроны, от поверхности, образованной такими относительно большими телами, как атомы, весьма затруднительно. Если бы мы выстрелили дробью по пирамиде, составленной из пушечных ядер, то, конечно, нельзя было бы ожидать правильного отражения дроби от поверхности пирамиды. Поверхность, образованная пушечными ядрами, слишком грубо шероховата для того, чтоб правильно отражать такие маленькие частицы, как дробинки.

Приведенная аналогия не является хорошей, потому что нельзя, конечно, уподоблять отскакивание электрона от поверхности атома отскакиванию дробинки от пушечного ядра. Мы привыкли смотреть на атом скорее как на солнечную систему: массивное ядро «солнце», окруженное планетарными электронами, движущимися по замкнутым орбитам. С точки зрения этих представлений электрон нужно уподобить комете, попадающей в область, довольно густо наполненную солнечными системами.

Могло бы казаться, что электрон, ударившись об атом вблизи поверхности металла, поворачивается им подобно комете и отбрасывается от металла без потери энергии. При

этом, направление отлета электрона, должно бы, казалось, быть делом случая и зависеть только от столкновения электрона с данным атомом, по крайней мере совершенно неясно, какую роль здесь могли бы играть соседние атомы. А между тем оказывается, что быстро движущиеся рассеянные электроны движутся предпочтительно в направлении правильного отражения от плоскости, образующей поверхность металла. Положение этой плоскости определяется минимум тремя атомами, следовательно направление отлета электрона зависит не от одного, а по крайней мере от трех атомов.

Можно без преувеличения сказать, что в рамках обычных представлений о взаимодействии атомов и электронов правильное отражение электронов от поверхности металла является необъяснимым.

Конечно, если бы электроны были волнами, то все эти затруднения отпали. Мы ведь можем объяснить правильное отражение света и рентгеновских лучей, — точно так же можно было бы объяснить и правильное отражение электронов, если бы они были не частицами, а волнами. Но хотя это замечание и верно, вряд ли оно является особенно ценным. Оно похоже на то, как если бы кто-нибудь, увидев кролика, влезющего на дерево, сказал: „Правда, для кролика это несколько странно, но в конце концов тут нечему удивляться. Ведь кошки могут влезать на деревья; так что, если бы кролик был кошкой, то мы прекрасно понимали бы его поведение“. Единственным выходом здесь остается только признать, что то, что мы до сих пор принимали за кролика, в действительности — вовсе не кролик, а кошка. Но возможно ли, что мы допустим подобную ошибку по отношению к электрону? Возможно ли, что мы все время ошибались, считая электроны частицами, тогда как в действительности они суть волны? Мне, конечно, незачем повторять здесь перед вами все те доводы, которые позволяют нам думать, — скажу резче: утверждать, — что электроны действительно являются частицами.

Эти доводы достаточно многочисленны, отметим, что к их числу принадлежит и тот самый метод, которым мы об-

наружили правильно отраженный пучок. Правильно отраженный пучок обнаруживается следующим образом: перед кристаллом передвигается небольшой цилиндр, причем оказывается, что когда этот цилиндр совпадает с направлением правильного отражения, в него попадает наибольшее количество электронов.

Диаграмма экспериментальной установки показана на рис. 1.

Нить, помещенная в металлическом сосуде, представляет собой «электронную пушку», доставляющую постоянный поток электронов. Скорость электронов известна, и ей может

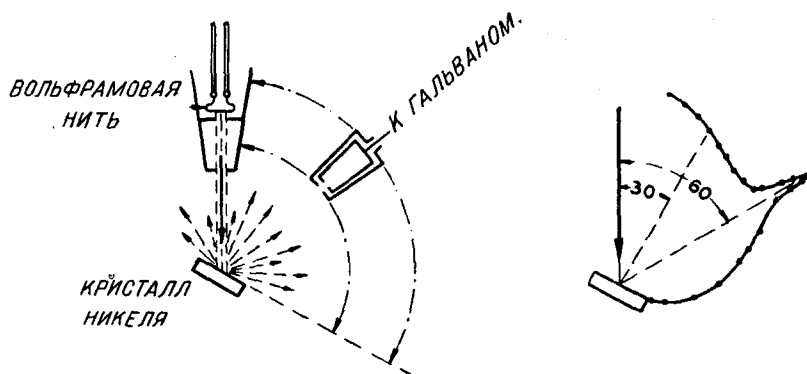


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования рассеяния электронов кристаллом и типичная кривая, показывающая пучок правильно отраженных электронов. — Бомбардирующий потенциал 83 вольта; угол падения 30 градусов.

быть придано любое значение в зависимости от разности потенциалов между нитью и стенками сосуда. Этот поток направляется на кристалл, и электроны с различными скоростями отлетают от бомбардируемой поверхности.

Чтобы исследовать, как они распределяются по различным направлениям, мы передвигаем коллектор, т. е. наш цилиндр, и смотрим, сколько в него попадает электронов при различных его положениях. Чтоб. попасть во внутренний сосуд, электроны должны пройти через отверстие во внешнем сосуде. Если им это удастся, они попадают в гальванометр, отклонение которого указывает количество попавших в сосуд электронов.

Такой же метод в основном можно было бы применить при измерении рассеяния дробинки пирамидой пушечных ядер. Он принципиально отличен от методов, употребляемых при изучении рассеяния рентгеновских лучей.

При наблюдениях коллектор передвигается перед кристаллом и строится кривая тока в коллекторе как функция угла. На правой стороне рис. 1 показана такая кривая для угла падения в  $30^\circ$  и бомбардирующего потенциала в 83 V. На этой кривой ясно заметен резкий горб в точке, соответствующей направлению правильного отражения. Возникает вопрос об электронах, вылетающих из кристалла по другим направлениям. Оказывается, что почти все они принадлежат к числу медленных вторичных электронов, тогда как большинство правильно отраженных электронов обладают теми же скоростями, что и падающие электроны.

Нет никакого сомнения в том, что падающие электроны, сообразуясь с положением поверхности кристалла, предпочитают двигаться в направлении правильного отражения.

Следующий опыт, который я вкратце опишу, еще более прост, чем первый. Мы направляли пучок электронов на листок обыкновенного никеля, — т. е. не на один большой кристалл, а на множество маленьких кристалликов. При этом никогда, ни при каких условиях, не наблюдалось и следа правильного отражения. Таким образом от листка обычного поликристаллического никеля, электроны отражаются неправильно.

Этот факт — что электроны правильно отражаются только от грани кристалла, — весьма любопытен. То же самое имеет место и для рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи испытывают правильное отражение только от грани кристалла, а не от поликристаллического зеркала. Известно, что это различие в поведении обычного света от рентгеновских лучей объясняется разницей в их длинах волн. Длины световых волн велики по сравнению с расстоянием между атомами в твердых телах, тогда как длины волн рентгеновских лучей сравнимы с этими расстояниями.

Оба эти результата — и правильное отражение электронов от поверхности кристалла и отсутствие такого отраже-



ния от поликристаллической поверхности — были бы понятны, если бы электроны представляли собою волны, длина которых была бы сравнима с расстояниями между атомами в твердых телах.

Напомним, что отражение рентгеновских лучей характеризуется очень резкой избирательностью. Когда на поверхность кристалла направляется пучок монохроматических рентгеновских лучей, интенсивность пучка, отраженного в данном направлении, почти всегда равна нулю, если только длина падающей волны не лежит очень близко к одному из ряда определенных дискретных значений. Дело здесь обстоит так, как если бы мы имели зеркало, которое отражало бы красный цвет определенной длины волны и синий цвет определенной длины волны, но не отражало бы света ни одной из промежуточных длин волн.

Это наводит на мысль об одном интересном опыте. Электроны похожи на рентгеновские лучи в том смысле, что они правильно отражаются от грани кристалла и неправильно отражаются от поликристаллической поверхности. Может быть они похожи на рентгеновские лучи и в избирательности отражения? Можно было бы, например, ожидать, что если у электронов отражение идет действительно так же, как и у рентгеновских лучей, то оно должно обладать свойством избирательности по отношению к скорости бомбардировки. Замечательно, что это оказывается именно так. Измеряя интенсивность отраженного пучка в зависимости от скорости бомбардировки, мы нашли, что при росте этой скорости интенсивность проходит через ряд максимумов. Кривая, характеризующая это поведение, показана на рис. 2.

По ее ординатам отложены интенсивности отраженного пучка, а по абсциссам — корни квадратные из бомбардирующего потенциала, пропорциональные скоростям электронов в падающем пучке. Наблюдения сделаны для угла падения в  $10^\circ$  — кривая на левой стороне чертежа дает отраженный пучок при втором максимуме кривой интенсивности.

Явление избирательного отражения рентгеновских лучей было весьма детально исследовано и объяснено. При объяснении его все время приходится пользоваться фактом вол-

новой природы рентгеновских лучей. Именно это явление дает нам наиболее удобное средство для измерения длины волны рентгеновских лучей. Поэтому очень существенно что и в данном отношении отражение электронов напоминает отражение рентгеновских лучей.

Я постараюсь в несколько минут вкратце изложить теорию отражения рентгеновских лучей от кристалла, объясняющую его избирательный характер.

Когда, как показано на левой стороне рис. 3, пучок рентгеновских лучей падает на один слой атомов, он проходит через этот слой со слегка ослабленной интенсивностью. При

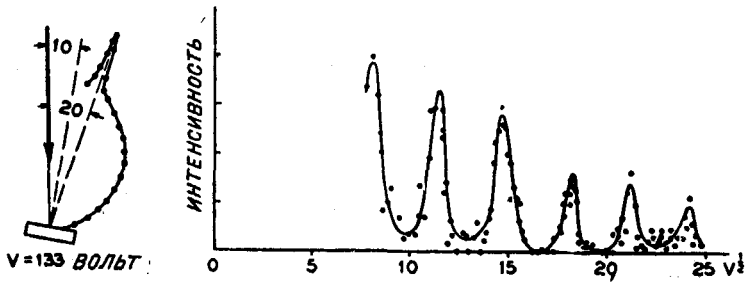


Рис. 2. Селективный характер отражения электронов. Угол падения 10 градусов.

этом в атомах возникают вынужденные колебания, и они начинают излучать сферические волны, находящиеся в определенных фазовых соотношениях друг с другом. Результатом их наложения является волна, удаляющаяся от кристалла в направлении правильного отражения. Таким образом отражение рентгеновских лучей от одного слоя атомов не является избирательным.

Избирательность появляется только при отражении от целого ряда параллельных слоев атомов, как мы это имеем в кристалле. Этот случай иллюстрирован на правой стороне рисунка. Отраженные пучки, возникающие в различных слоях, накладываются друг на друга, причем интенсивность результирующего пучка имеет резкий максимум тогда, когда эти элементарные волны выходят из кристалла в фазе, как это показано на рисунке. Очевидно, такой максимум дости-

гается в том случае, когда разность хода от плоскости  $AA$  к плоскости  $BB$  для различных слоев атомов различается на целое число длин волн. Эта разность хода равна удвоенному произведению расстояния между двумя соседними слоями атомов на косинус угла падения. Следовательно, интенсивность отраженного пучка имеет максимум когда

$$2d \cos \theta = n\lambda.$$

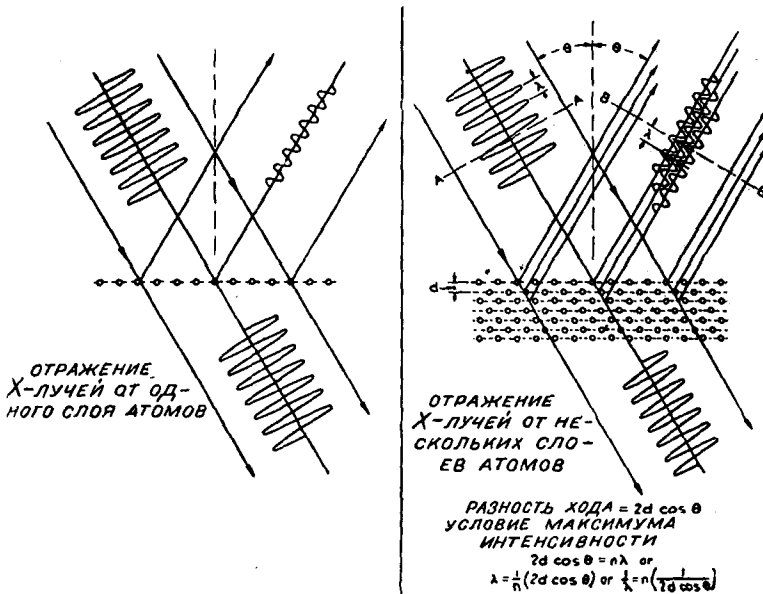


Рис. 3. Диаграмма, иллюстрирующая селективное отражение рентгеновских лучей от кристалла.

Это условие можно словами выразить так: интенсивность отраженного пучка имеет максимум, когда длина волны падающего пучка принимает одно из значений

$$\lambda = \frac{1}{n} 2d \cos \theta$$

или когда ее обратная величина имеет одно из значений

$$\frac{1}{\lambda} = n \frac{1}{2d \cos \theta}.$$

Таким образом зависимость интенсивности отраженного пучка от величины  $\frac{1}{\lambda}$  должна выражаться кривой с равноотстоящими друг от друга максимумами. Подобного рода кривая дана в верхней половине рис. 4.

В нижней половине рисунка дана для сравнения кривая интенсивности отраженного пучка электронов в функции  $V^{1/2}$ , т. е. корня квадратного из бомбардирующего потенциала.

Как видим, максимумы этой кривой разделены почти равными интервалами. На этом основании можно сказать,

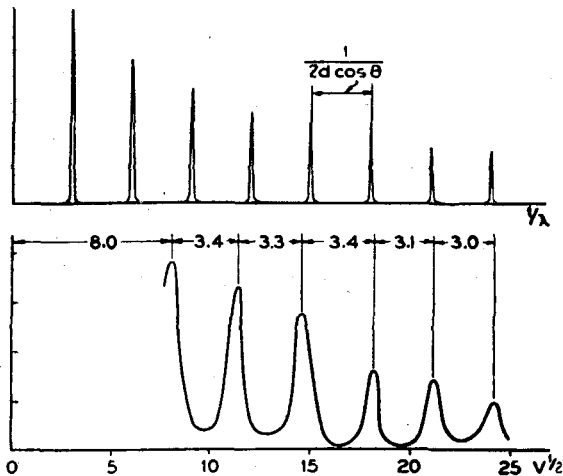


Рис. 4. Селективное отражение рентгеновских лучей и селективное отражение электронов.

что явления, связанные с отражением электронов, в том числе и избирательность, были бы объяснены с достаточной точностью, если бы можно было рассматривать электроны как волны, длина волны которых обратно пропорциональна корню квадратному из бомбардирующего потенциала, т. е. обратно пропорциональна скорости электронов. Повидимому, такое объяснение было бы не абсолютно точным, поскольку интервалы между максимумами на электронной кривой только приблизительно равны друг другу. Но все же оно достаточно хорошо объяснило бы опыты.

Таким образом мы уже чуть не дошли до того, чтобы начать вычислять длины волн электронов — зная прекрасно, что электроны — это частицы. Наше изложение дошло до того пункта, когда нужно стать на определенную точку зрения в этом вопросе, и я предлагаю пока не отказываться от известного нам факта, что электроны — это частицы, а просто принять, что они ведут себя так, как если бы они были волнами — точнее говоря, что мы можем описать наблюдаемые нами явления, принимая электроны за волны, и не знаем как это сделать, если принимать их за частицы. Станем пока на эту точку зрения и посмотрим, как долго ее еще можно будет сохранить.

При рассеянии рентгеновских лучей кристаллом, отраженные пучки возникают не только в направлении правильного отражения, но и в других направлениях. Это становится понятным, если представить себе, что атомы в кристалле можно считать расположенными не только в плоскостях параллельных поверхности кристалла, но и в плоскостях не параллельных этой поверхности, причем по отношению к рентгеновским лучам все эти ряды атомных плоскостей равноценны (см. рис. 5).

Если пучок X-лучей падает на поверхность кристалла под углом  $\theta_1$ , то правильно отраженный пучок появляется тогда, когда длина волны имеет одно из значений

$$\lambda = \frac{1}{n} 2d_1 \cos \theta_1.$$

Этот пучок обуславливается правильным отражением от атомных плоскостей параллельных поверхности кристалла и обычно носит название отраженного пучка Брэгга. Но, как показано на рисунке, атомы можно представлять себе расположенными и в других плоскостях, которые тоже дают отраженные пучки. Напримёр, мы получим пучок, правильно отраженный от атомных плоскостей, показанных на рис. 5 справа вверху, когда длина волны имеет одно из значений

$$\lambda = \frac{1}{n} 2d_2 \cos \theta_2.$$

Такие пучки обычно называют диффракционными пучками Лауэ.

Мы видели, что электроны походят на X-лучи тем, что они правильно отражаются от поверхности кристалла и обнаруживают при этом свойство избирательности. Возникает вопрос: доходит ли это сходство и до образования электронных диффракционных пучков? Действительно, благодаря

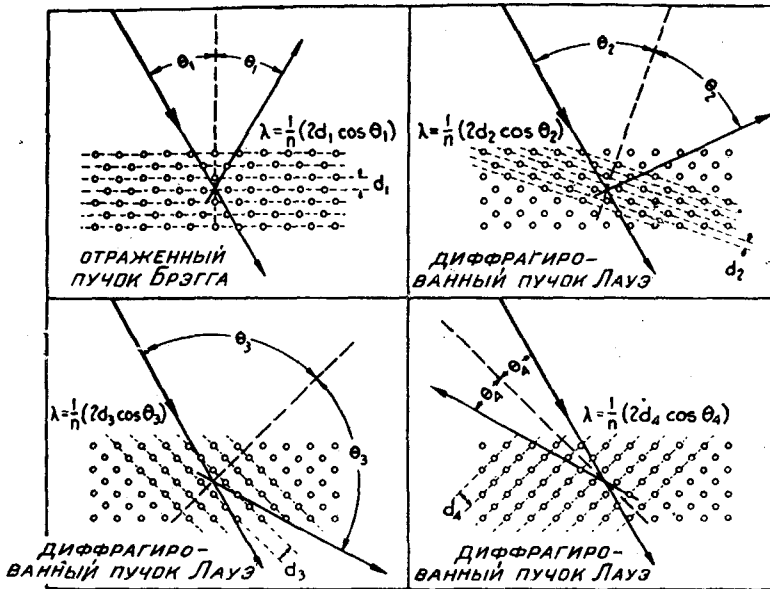


Рис. 5. Отражение рентгеновских лучей от различных плоскостей в кристалле: иллюстрация к образованию диффрагированных пучков Лауэ.

своеобразной случайности, мы наблюдали эти диффракционные пучки еще примерно за год до того, как начали искать правильно отраженные пучки.

Эти диффракционные пучки не так легко поддаются описанию, как отраженные пучки. Между поведением электронных пучков и поведением рентгеновских лучей имеется существенная разница, так что на первый взгляд может показаться, что электроны не так-то уж хорошо ведут себя с волновой точки зрения. Оказывается, однако, что эта разница может быть объяснена и что данные диффракции

приводят к определенным цифровым значениям электронных длин волн. Я сперва опишу те условия, в которых производились наблюдения, и те результаты эксперимента, которых нужно было бы ожидать, если бы мы имели дело с рентгеновскими лучами, а затем перейду к результатам, полученным при наблюдении над электронами.

Напомним сначала, как расположены атомы в кристалле никеля. Никель образует кристаллы типа куба с центрированными гранями. Основой его структуры является кубик— с ребром в  $3,51 \text{ \AA}$ ,— в котором в каждой вершине и в центре каждой грани имеется по атому. Большой куб, показанный

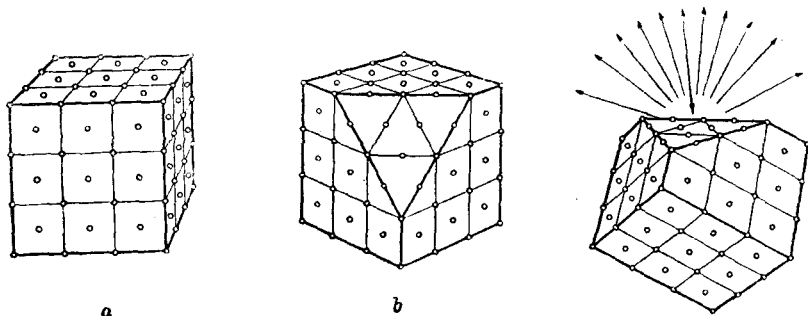


Рис. 6. Схематическое изображение кристалла никеля: куб. с центрированными гранями.

на левой стороне рис. 6, состоит из 27 таких маленьких кубиков. На рисунке показаны только атомы, находящиеся на поверхности этого большого куба. В дальнейшем этот большой куб будет на рисунках изображать тот кристалл никеля, с которым мы начали наши опыты. Верхушка кристалла была срезана под прямым углом к одной из его диагоналей, так что образовалась треугольная поверхность, показанная в центре рисунка. На эту поверхность перпендикулярно к ней направлялся пучок электронов (см. правую часть рисунка) и измерению подвергалось число электронов, вылетающих из кристалла как функция направления и скорости бомбардировки. Схема самой экспериментальной установки дана на рис. 7. Коллектор можно было передвигать в одной плоскости—плоскости чертежа, а кристалл—вра-

щать вокруг вертикальной оси, так что любой азимут кристалла мог быть приведен в плоскость вращения коллектора.

Ясно, что кристалл имеет симметрию 3-го порядка. Если мы, например, измерим пучок, выходящий из кристалла, когда одна из вершин треугольника совпадает с плоскостью коллектора, то, естественно, будет ожидать найти такой же пучок, когда кристалл будет повернут на  $120^\circ$ , так что

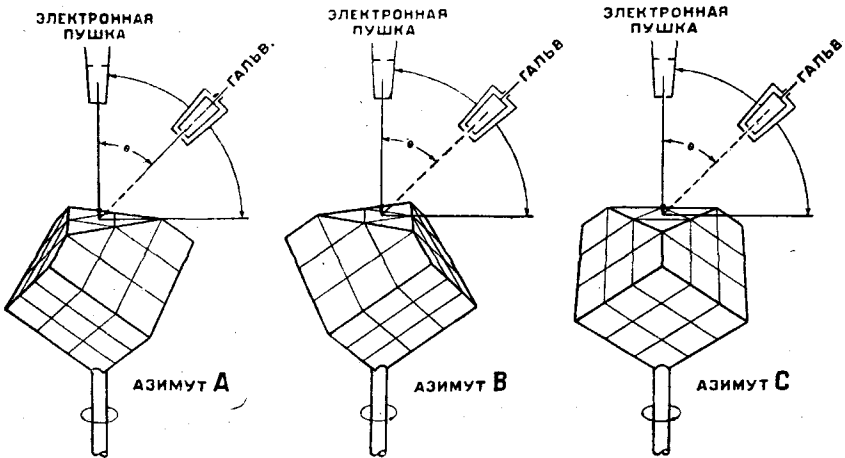


Рис. 7. Схематическое изображение экспериментальной установки для исследования дифракции электронов.

другая его вершина попадает в плоскость коллектора, или когда он будет повернут на  $240^\circ$ . Назовем азимуты кристалла, включающие одну из вершин треугольника, азимутами А, азимуты, включающие одну из середин его сторон, азимутами В и, наконец, азимуты параллельные одной из сторон треугольника, азимутами С.

На рис. 8 показано сечение кристалла плоскостью А-и В-азимутов. Кружки обозначают цепочки атомов кристалла, перпендикулярные плоскости чертежа. Кристалл можно считать построенным из атомных плоскостей, параллельных его поверхности. Расстояние между этими плоскостями равно  $2,03 \text{ \AA}$ , расстояние между атомными цепочками



в каждой плоскости —  $2,15 \text{ \AA}$ . Нужно отметить, что цепочки атомов в данной плоскости не находятся непосредственно под соответственными цепочками в предыдущей плоскости, а смещены направо по отношению к последним на расстояние, равное примерно  $\frac{1}{3}$  расстояния между цепочками.

После этого краткого описания кристалла мы можем уже приступить к вычислению длин волн и положения тех диффракционных пучков рентгеновских лучей, которые могут

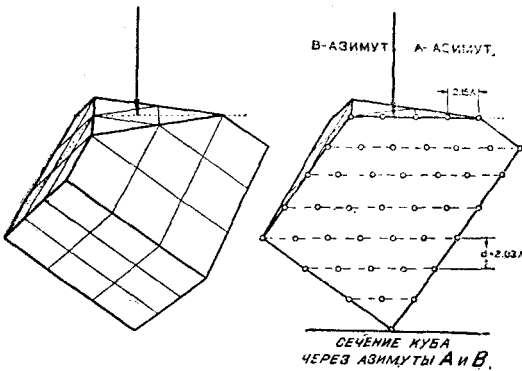


Рис. 8. Сечение кристалла никеля плоскостью А- и В-азимут.

появляться в плоскости А- и В-азимут. Атомы можно считать расположенными в плоскостях, показанных на левой стороне рис. 9. Расстояние между этими плоскостями есть  $1,24 \text{ \AA}$ . Угол падения равен  $35^\circ$ , следовательно, диффракционный пучок X-лучей появится

под углом  $\theta' = 70^\circ$ , если длина волны имеет одно из значений

$$\frac{1}{n} 2d \cos \theta = \frac{1}{n} 2 \cdot 1,24 \cos 35^\circ = \frac{2,87}{n} \text{ \AA}.$$

Три пучка в А-азимуте, показанные на верхней части рисунка, обладают наибольшими значениями величины  $2d \cos \theta$ , т. е. наибольшими длинами волн. На нижней части рисунка показаны пучки в В-азимутах с наибольшими длинами волн. Из этого рисунка видно, что если постепенно уменьшать длину волны падающего пучка рентгеновских лучей, то диффракционные пучки будут появляться в следующем порядке: сначала при  $70^\circ$  в азимуте А, потом при  $59^\circ$  — в азимуте В, потом при  $44^\circ$  — в азимуте А и, наконец, при  $39^\circ$  — в азимуте В.

Такова была бы картина, если бы мы имели дело с рентгеновскими лучами. Судя по правильному отражению элек-

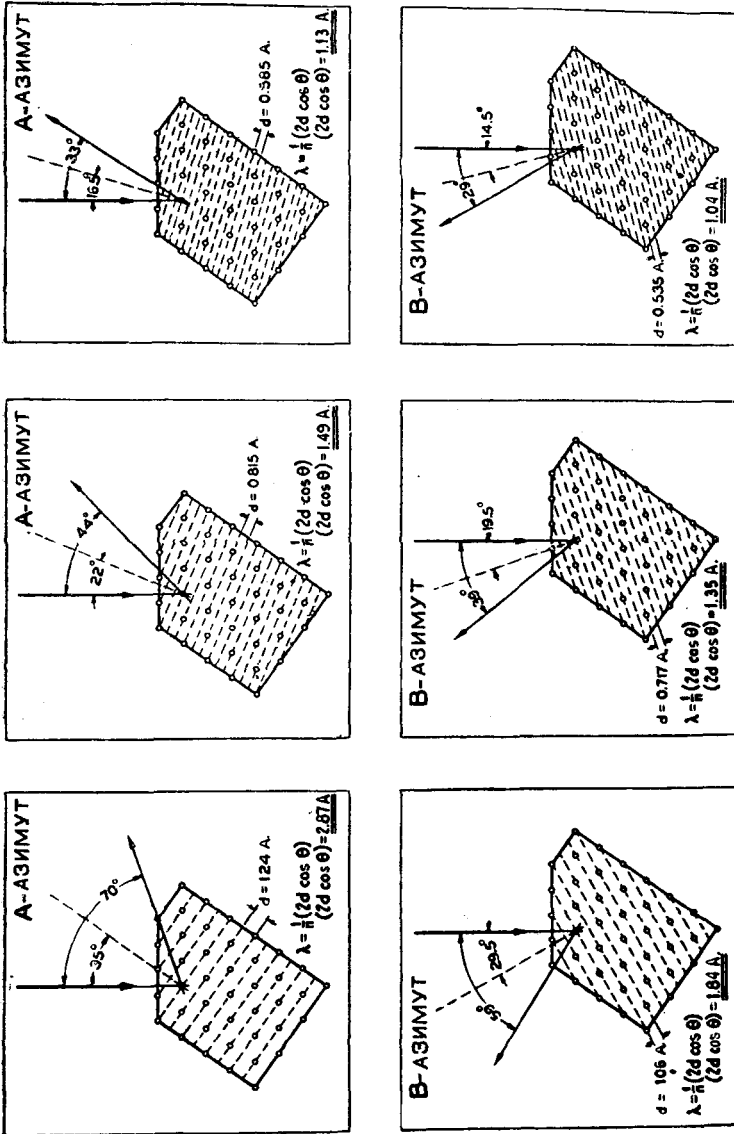


Рис. 9. Главные дифракционные пучки, которые должны бы появиться в А- и В-азимутах, если бы падающий пучок был пучком рентгеновских лучей.

ктронов от атомных плоскостей, параллельных поверхности кристалла, можно было бы ожидать, что при определенных

скоростях бомбардировки и электроны дадут дифракционные пучки в только что указанных направлениях. Однако, хотя при известных критических скоростях бомбардировки

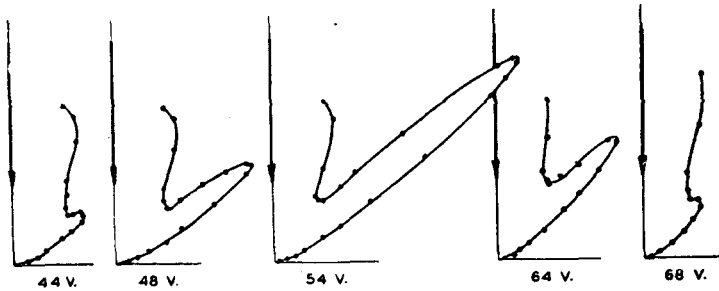


Рис. 10. Кривые, показывающие нарастание и исчезновение дифракционного пучка электронов „54 вольта“ в азимуте А. Поверхность кристалла чистая.

из кристалла действительно начинают появляться дифракционные пучки электронов в главных азимутальных плоскостях, направление этих пучков не совпадает ни с одним

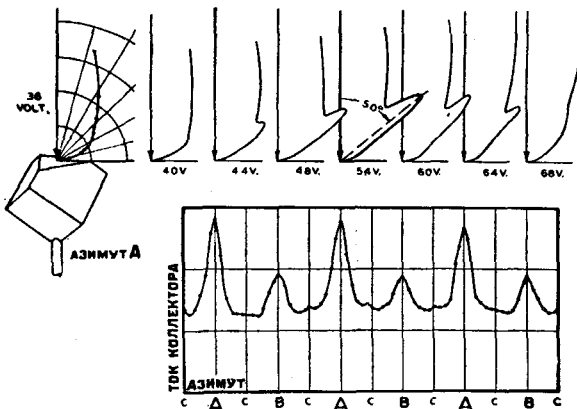


Рис. 11. Дифракционный пучок „54 вольта“, ослабленный вследствие загрязнения поверхности кристалла. Кривая внизу показывает максимумы в азимутах А.

из направлений пучков Лауэ. Они как будто не испытывают правильного отражения ни от одной из главных атомных плоскостей. При возрастании скорости бомбардировки от нуля, — первый из этих пучков появляется в А-азимуте, но

не при  $70^\circ$  или при  $44^\circ$ , а при  $50^\circ$ , второй появляется в В-азимуте, но не при  $59^\circ$  или  $39^\circ$ , а при  $44^\circ$ . Кривые для первого из этих пучков показаны на рис. 10. Пучок впервые появляется при 40 V, исчезает при 70 V и достигает наибольшей интенсивности при бомбардирующем потенциале в 54 V. На рис. 11 показан тот же пучок, несколько ослабленный благодаря адсорбции газа поверхностью кристалла. Кривая, расположенная ниже, получается, если установить

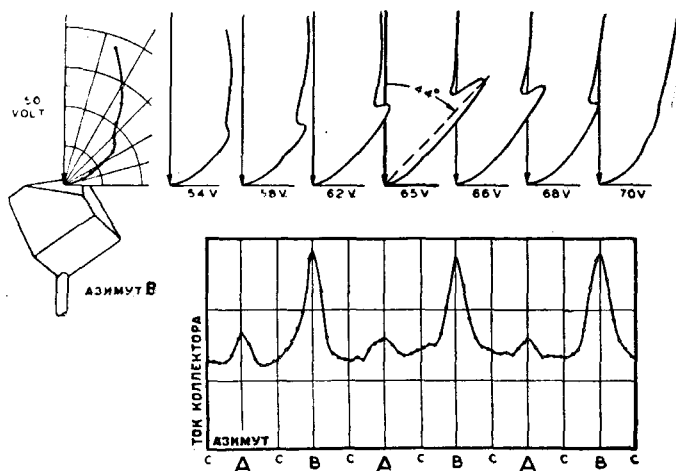


Рис. 12. Нарастание и исчезновение пучка „65 вольт“ в В-азимуте. Поверхность запачкана газом. Нижняя кривая показывает максимумы в В-азимутах.

коллектор вдоль по оси пучка в его максимуме и измерить силу тока в нем, вращая кристалл вокруг вертикальной оси. По ней видно, что, как это и следовало ожидать, резкий максимум появляется в каждом из А-азимутов.

Соответственные кривые для первого пучка в В-азимуте показаны на рис. 12. Максимальная интенсивность достигается при 65 V по направлению в  $44^\circ$ . Существует интересная возможность объяснения этого расхождения между направлениями дифракционных пучков электронов и рентгеновских лучей. Она основывается на представлении о кристалле как о преломляющей среде для электронов, т. е. среде, с показателем преломления отличным от единицы.

Я постараюсь вкратце развить эту мысль. Представим себе пучок излучения, падающий нормально на поверхность кристалла с показателем преломления  $\mu$ . Длина волны пучка вне кристалла есть  $\lambda$ , внутри его  $\lambda' = \frac{\lambda}{\mu}$ . При входе в кристалл пучок не меняет своего направления и встречает определенный ряд атомных плоскостей под углом  $\theta$  (рис. 13). Если

$$\lambda' = \frac{1}{n} 2d \cos \theta,$$

то от этих плоскостей начинает двигаться правильно отраженный пучок. Он падает на поверхность кристалла под углом  $2\theta$ , но, проходя через нее, преломляется и выходит из кристалла в направлении  $\theta'$ . Таким образом пучок, выходящий из кристалла, не кажется отраженным ни от одной из главных атомных плоскостей.

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin \theta'}{\sin 2\theta} \\ \lambda' &= \lambda \frac{\sin 2\theta}{\sin \theta'} = \frac{1}{n} (2d \cos \theta) \\ \lambda &= \frac{1}{n} \left( \frac{2d \cos \theta}{\sin 2\theta'} \right) \sin \theta' \\ \lambda &= \frac{1}{n} \left( \frac{2d \cos \theta}{2 \sin \theta \cos \theta} \right) \sin \theta' \\ \lambda &= \frac{1}{n} \left( \frac{d}{\sin \theta} \right) \sin \theta'. \end{aligned}$$

Но  $\frac{d}{\sin \theta} = D$ .

След.  $\lambda = \frac{1}{n} D \sin \theta'$

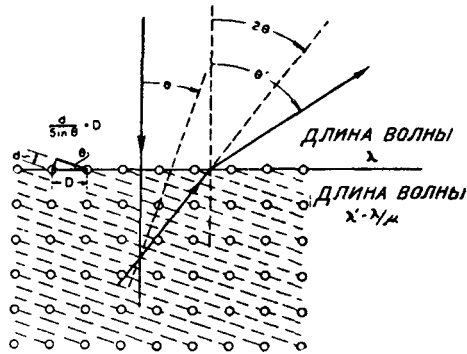


Рис. 13. Диффракция преломляющим кристаллом.

Теперь я попрошу вас проследить за кратким математическим выводом на левой стороне рис. 13, который приводит к интересному и важному соотношению. Будем рассматривать электронное излучение как свет и напомним:

$$\mu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{\sin \theta'}{\sin 2\theta}.$$

Разрешая это относительно  $\lambda'$ , имеем  $\lambda' = \lambda \frac{\sin 2\theta}{\sin \theta'}$ . Но по закону Брэгга  $\lambda' = \frac{2d \cos \theta}{n}$ . Приравнивая эти два выражения для  $\lambda'$  и разрешая относительно  $\lambda$ , получаем:

$$\lambda = \frac{1}{n} \frac{2d \cos \theta}{\sin 2\theta} \sin \theta'.$$

Заменив  $\sin 2\theta$  через  $2 \sin \theta \cos \theta$  и сократив на  $2 \cos \theta$ , имеем отсюда

$$\lambda = \frac{1}{n} \frac{d}{\sin \theta} \sin \theta'.$$

Но из построения рис. 13 видно, что  $d/\sin \theta = D$  — расстояние между двумя соседними цепочками атомов на поверхности кристалла<sup>1</sup>. Отсюда

$$\lambda = \frac{1}{n} D \sin \theta'.$$

Это соотношение полезно тем, что из него можно, зная расстояние между цепочками атомов на поверхности кристалла и угол, под которым выходит данный диффракционный пучок, вычислить его длину волны (если известен порядок  $n$ ). При этом не нужно знать ни той атомной плоскости, от которой отражается пучок, ни показателя преломления кристалла.

Мысль рассматривать кристалл как преломляющую среду для электронов принадлежит д-ру Эккарту из Калифорнийского технологического института, хотя мы уже и раньше применяли вышенаписанную формулу для вычисления длин волн диффракционных пучков.

Подставим в эту формулу данные для электронных диффракционных пучков. Расстояние между цепочками атомов, нормальными к А- и В-азимутам, равно  $2,15 \overset{\circ}{\text{А}}$ . Пучок, на-

<sup>1</sup> Вообще говоря,  $\frac{d}{\sin \theta} = \frac{D}{m}$ , где  $m$  — целое число. Окончательный

результат от этого, однако, не меняется.

блюдаемый в А-азимуте при бомбардирующем потенциале в 54 V, направлеи по  $\theta' = 50^\circ$ . Следовательно, длина волны „54-вольтового“ электрона есть

$$\lambda = \frac{2,15}{n} \sin \theta' = \frac{1,65}{n}.$$

Так как этот пучок — первый в азимуте А, то для него, конечно,  $n = 1$  и  $\lambda = 1,65 \text{ \AA}$ . Аналогичное вычисление для 65-вольтового пучка в азимуте В, дает  $\lambda = 1,50 \text{ \AA}$ . Тот факт, что можно таким простым и непосредственным путем вычислить длину волн потока электронов, кажется, конечно, весьма удивительным. Однако в настоящее время он удивляет нас меньше, чем удивил бы, скажем, 5 лет тому назад. За последние 4—5 лет быстро развилось мнение, что известные нам до сих пор в различных формулировках принципы механики служат только, так сказать, первым приближением к истине. Для целого ряда областей это приближение является удивительно точным и, например, в практической механике и астрономии вряд ли его нужно будет когда-либо заменить чем-нибудь другим. Однако теперь мы все-таки убеждены, что классическая механика является как бы вырожденной формой истинной механики и обладает ограниченным полем приложения. Она служит первым приближением к истинной механике и применима только для тех систем, в которых произведение импульсов на линейные размеры велики по сравнению с планковской константой действия  $h$ , т. е. по сравнению с  $10^{-26} \text{ эрг/сек}$ . Поэтому, имея дело с солнечной системой, можно без колебаний употреблять классическую механику, поскольку там линейные размеры — величины порядка больших осей планетных орбит, импульсы суть количества движения планет и, следовательно, произведения этих величин огромны по сравнению с  $h$ . Но, с другой стороны, нельзя думать, что приближенная форма истинной механики, применяемая к солнечной системе, применима и к системе типа боровского атома. Здесь произведения линейных размеров на импульсы невелики по сравнению с  $h$ , они того же порядка, что и  $h$ , и,

следовательно, законы механики в известной нам до сих пор форме не применимы. Область их приложения ограничена, и данный случай под нее не подходит.

Это убеждение выросло на основе растущей неудовлетворительности и искусственности модели атома Бора как средства для описания и обобщения фактов спектроскопии. Оно привело к различного рода попыткам создания новой системы механики, которая превращалась бы в обычную для случая больших систем и одновременно с этим была бы применима к системам, содержащим атомы и электроны. Одна из этих попыток была сделана Л. де-Бройлем, который примерно 3 года тому назад выдвинул идею, что каждое механическое явление есть, в известном смысле, явление волновое, что, следовательно, каждая проблема механики есть своего рода проблема оптики и что при строгом решении всех проблем такого типа необходимо принимать во внимание распространение и интерференцию волн. Эта идея была с большим энтузиазмом встречена теоретиками — в особенности Шрёдингером — и получила быстрое и замечательное развитие. Она то и составляет сущность новой волновой механики, которая, возможно, и является столь долго отыскиваемой истинной механикой. Пока она еще находится в состоянии развития и неизвестно, какова будет ее окончательная форма. Ее форма и интерпретация все время меняются, однако основная идея де-Бройля, что с каждой свободной движущейся частицей с количеством движения  $mv$  связан пучок волн длины  $\frac{h}{mv}$  — осталась до сих пор в силе.

Существует ли сама частица только в виде этой группы волн, имеют ли сами волны реальное физическое существование — как например волны света — или они представляют собой только математический аппарат, — пока еще нельзя сказать.

До сих пор эта теория развивалась только в направлении новой модели атома и нового менее произвольного установления правил для описания и интерпретирования данных спектроскопии. На периодические явления, с которыми мы в данном случае имеем дело, обращалось значи-



тельно меньше внимания. И все же за несколько месяцев до начала наших опытов и больше чем за год до получения первого из изложенных мною результатов немецкий физик Эльзассер предсказал, что подтверждение волновой механики будет найдено во взаимодействии потока электронов с кристаллом.

Большинству из вас, вероятно, известно, что значения длин волн электронов, получаемые из наших измерений, хорошо совпадают с величинами  $\frac{h}{mv}$ , даваемыми новой механикой. Мы имеем:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

причем для электронов с не очень большими скоростями (такими мы и пользовались)

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{Ve}{300},$$

где  $e$  — заряд электрона в электростатических единицах, а  $V$  — бомбардирующий потенциал в вольтах. Исключая из этих уравнений скорость  $v$ , получаем:

$$\lambda = \left( \frac{h^2}{me} \right)^{1/2} \left( \frac{150}{V} \right)^{1/2} \text{ см.}$$

Величина  $\left( \frac{h^2}{me} \right)^{1/2}$  отличается от  $10^{-8}$ , примерно, на 2 тысячные доли, следовательно с большой точностью можно написать:

$$\lambda = \left( \frac{150}{V} \right)^{1/2} 10^{-8} \text{ см} = \frac{150^{1/2}}{V^{1/2}} \text{ \AA} = \frac{12,25}{V^{1/2}} \text{ \AA}.$$

Значение  $\frac{h}{mv}$  для электронов, находящихся в поле с разностью потенциалов в 54 V, есть

$$\frac{12,25}{54^{1/2}} \text{ \AA} = 1,67 \text{ \AA},$$

что близко совпадает с найденным из наших измерений значением  $1,65 \text{ \AA}$ . Для „65-вольтового“ электрона теоретическая длина волны есть  $1,52 \text{ \AA}$ , измеренная —  $1,50 \text{ \AA}$ .

В общем, мы произвели определение более чем двадцати электронных длин волн. Все эти значения приведены на рис. 14 в функции обратного значения корня квадратного

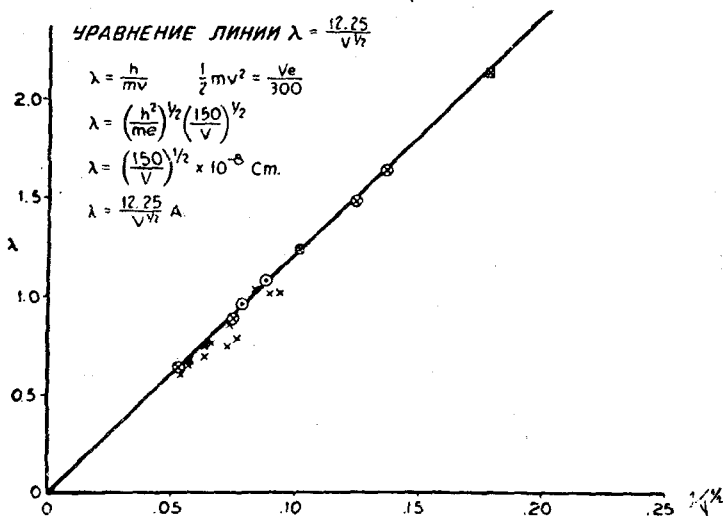


Рис. 14. Графическое сопоставление всех экспериментально найденных значений длины волны электрона с величинами, вычисленными из соотношения  $\lambda = \frac{h}{mv}$ .

из ускоряющего или бомбардирующего потенциала. Значения, которые мы имеем основания считать наиболее достоверными, помещены в кружки или квадратики. Прямая линия, проходящая через начало, есть график уравнения

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{V}}$$

Если бы наблюдаемые значения длин волн точно совпадали с величинами  $\frac{h}{mv}$ , то все точки уложились бы на этой

прямой. Получающиеся отклонения не больше тех, которых нужно было бы ожидать в силу неточности измерений. Следовательно, можно сказать, что, в некоторых случаях поток электронов скорости  $v$  ведет себя как пучок волн длины волны  $\frac{h}{mv}$ , в соответствии с постулатами волновой механики.

Вернемся на несколько минут снова к правильно отраженному пучку.

Я уже указал, что если построить кривую интенсивности отраженного электронного пучка при угле падения в  $10^\circ$  как функции корня квадратного из бомбардирующего потенциала, то мы получим ряд максимумов на равноотстоящих друг от друга интервалах.

Вычислим, каково должно было бы быть положение этих максимумов, если бы показатель преломления никеля по отношению к электронам равнялся 1. Мы имеем:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{h} = \frac{V^{1/2}}{12,25} = n \frac{1}{2d \cos \theta}$$

(мы принимаем длину волны электрона равной  $\frac{h}{mv} = \frac{12,25}{V^{1/2}}$

и затем пользуемся формулой Брэгга для нахождения тех значений  $V^{1/2}$ , при которых интенсивность отраженного пучка имеет максимум). Подставляя для  $d$  и  $\theta$  из значения —  $2,03 \text{ \AA}$  и  $10^\circ$ , находим:

$$V^{1/2} = n \cdot 3,06.$$

Это те значения  $V^{1/2}$ , при которых находились бы максимумы, если бы показатель преломления был равен 1. Они показаны на рис. 15.

Наблюдаемые максимумы лежат левее вычисленных, при чем это смещение уменьшается с увеличением порядка. Такого типа смещения нужно было бы ожидать, если бы показатель преломления никеля по отношению к электронам был

больше 1. Поэтому этими смещениями можно воспользоваться для определения показателя преломления. Более общая форма брэгговской формулы, применимая и к случаю  $\mu$ , отличного от 1, имеет вид:

$$U^{1/2} = n \frac{12,25}{2d(\mu^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}$$

Применяя эту формулу к имеющимся данным, мы получаем значения показателя преломления для различных скоростей электронов, нанесенные на нижней диаграмме рис. 15. Зна-

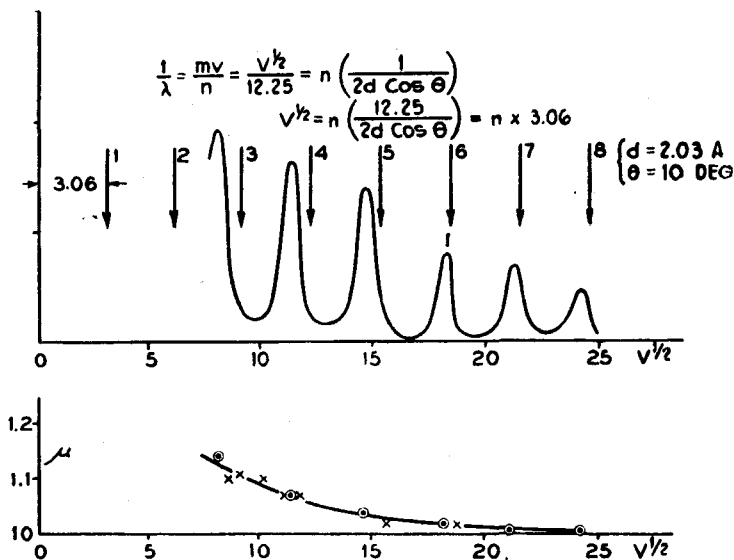


Рис. 15. Верхняя кривая показывает положения максимумов, вычисленных в предположении, что показатель преломления равен единице. Нижняя кривая изображает зависимость „показателя преломления“ никеля для электронов в зависимости от их скорости.

чения, отмеченные кружочками, взяты из наблюдений при угле падения в  $10^\circ$ , остальные значения взяты из других наблюдений.

Мы видим, что по мере роста скорости электронов показатель преломления приближается к 1. Таким образом при больших скоростях наблюдающееся чисто геометрическое различие в отражении и диффракции рентгеновских лучей,

с одной стороны, и электронов — с другой, исчезает. Справедливость такого заключения подтверждается опытами проф. Дж. П. Томсона в Эбердинском университете, изучавшего диффракцию пучков быстро-летающих электронов (от 15 000 до 60 000 V) от очень тонких металлических листков. Проф. Томсон обнаружил, что электроны таких скростей диффрагируются поликристаллическим металлом совершенно так же, как рентгеновские лучи в „методе порошков“, открытом Хеллем одновременно с Дебаем и Шеррером. Поперечное сечение прошедшего пучка состоит из центрального пятна, окруженного концентрическими кольцами. Эти кольца в точности совпадают с теми, которые наблюдались бы, если бы мы вместо электронов имели пучок рентгеновских лучей длины волны  $\frac{h}{mv}$ . Отсюда видно, что для таких быстрых электронов показатель преломления в металле близок к единице.

Волны ли электроны? На этот вопрос проще всего ответить, задав другой вопрос: волны ли рентгеновские лучи? Если они волны, то и электроны тоже волны. Но теперь мы далеко не так уверены, как раньше, в том, что рентгеновские лучи — волны. Комптоновский и фотоэлектрический эффекты проще всего поддаются описанию, если считать, что рентгеновские лучи в некотором смысле и частицы.

Все это несколько парадоксально и неясно. Оказывается, что в некоторых отношениях не только кролики — кошки, но и кошки — кролики.

Я не хочу, однако, сказать, что это неясно для всех. Существует много теоретиков, для которых это вовсе не неясно. В своей последней статье проф. Дарвин пишет по этому поводу:

„Центральным затруднением квантовой теории все время был конфликт между волнами и частицами. С одной стороны, мы имеем законы сохранения материи, энергии и т. д., которые говорят нам, что материя сохраняется, и наделяют каждую частицу энергии индивидуальностью, так что мы можем проследить ее историю. С другой стороны, мы имеем теоремы интерференции света, а теперь, если угодно, и мате-

рии, которые также определенно говорят нам, что те вещи, которые мы раньше считали частицами, должны расплываться, теряя при этом свою индивидуальность. Последняя работа Бора показывает, как можно, хотя бы в общих чертах, снять это противоречие. Эти два рода представлений не противоречат, а дополняют друг друга. Для проверки законов сохранения мы обязательно должны иметь замкнутую систему, а это исключает возможность наблюдения над тем, что делается внутри ее. Если же ничего не наблюдается, то можно сказать, что ничего и не происходит: система находится в стационарном состоянии вне времени и пространства, вне нашей интуиции. Если же мы захотим узнать, что в ней происходит, то нужно будет сделать отверстие в заключающем ее замкнутом сосуде и посмотреть, что произойдет. Но уже самим этим актом мы уничтожим законы сохранения и получим взамен их явления интерференции, которые повлекут за собой введение геометрии и связь с пространством и временем. Это, разумеется, несовершенное рассуждение показывает, что говоря о событиях, происходящих в пространстве и во времени, мы можем свободно пользоваться волновой теорией, не смущаясь затруднениями, связанными с законами сохранения, так как в действительности этих затруднений не существует“.

Как видите все это очень просто.

---

## УРОВНИ ЭНЕРГИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ <sup>1)</sup>.

*Дж. Франк, Геттинген.*

Тема „Уровни энергии атомов и молекул в их отношении к химической связи“ настолько обширна, что я, на протяжении предоставленного мне времени, смогу рассмотреть лишь отдельные части ее. При этом я позволю себе поступить таким образом, что в первой части моего доклада я остановлюсь на экспериментальных доказательствах квантового характера восприятия и отдачи энергии атомами и молекулами, с тем чтобы во второй части подойти к вопросу о химической связи.

Мы будем исходить от основных представлений модели атома Бора, которые я могу предполагать известными настолько, что достаточно их лишь коротко напомнить. Мы должны, однако, не упускать из виду, как это особенно сильно подчеркивает сам Бор, что всякая модель, которая использует законы классической механики, является лишь приближением к действительности. Для строгих расчетов надо пользоваться новой квантовой механикой, с таким значительным успехом развитой Гейзенбергом, Шрёдингером, Борном, Дираком, Иорданом и др. Однако интересующие нас сегодня вопросы обмена энергии при атомных элементарных процессах можно нагляднее всего изложить при помощи воззрений, называемых более или менее серьезно „классической квантовой теорией“.

---

<sup>1)</sup> Доклад, читанный в заседании Немецкого Физического общества 10 декабря 1927 года, опубликован в *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* 1928 г., № 3, p. 445.

Атомы и молекулы построены из ядер и электронов. Электроны обращаются вокруг положительных ядер по квантово-избранным планетным орбитам. Переход между различными квантовыми состояниями атомов и молекул может быть вызван путем поглощения или испускания монохроматического света, причем уравнение Бора  $h\nu = W_A - W_E$  управляет соотношением между энергией в начальном и конечном состоянии элементарного процесса и частотой поглощаемого или испускаемого излучения. Атомы и молекулы могут существовать лишь в этих избранных квантовых состояниях. В энергетически наиболее устойчивом низшем квантовом состоянии атомы находятся — при низкой температуре — в нормальных условиях. В высших квантовых состояниях атомы и молекулы неустойчивы. Среднюю продолжительность жизни этих состояний можно приблизительно вычислить из классического затухания излучения. По истечении этого времени, которое имеет порядок величины  $10^{-8} - 10^{-9}$  сек, атомные образования, находящиеся в высших квантовых состояниях, возвращаются в низшие состояния и, следовательно, в конце концов, в нормальное состояние. Однако квантовые переходы с испусканием и поглощением происходят не между всеми возможными квантовыми состояниями, но вероятность перехода управляется так называемыми принципами отбора, которые теоретически хорошо обоснованы. Это влечет за собой существование возбужденных состояний атомов и молекул, которые не являются в обычном смысле неустойчивыми, но обладают известной устойчивостью. Такие состояния называют метастабильными. В них атомы и молекулы могут существовать более продолжительное время порядка величины 0,1 сек. При помощи этих воззрений можно в принципе объяснить линейные серии атомных спектров и полосатые спектры молекул. Всего проще выглядят спектры поглощения, так как в этом случае начальным состоянием является лишь нормальное состояние атомов или молекул. В спектре поглощения, таким образом, должны иметься все дозволенные переходы от основного состояния к высшим квантовым состояниям. В качестве примера атомного спектра я приведу абсорбционную серию газообразного натрия



(рис 1). На основании этого спектра можно отчетливо установить закономерность переходов и относительное положение уровней энергии атома. Абсорбционная линия с наибольшей длиной волны обладает квантом энергии, которого достаточно, чтобы перевести атом из основного состояния в низшее состояние возбуждения. У натрия это есть дублет  $D$ -линий. Следующая линия дает переход ко второму состоянию возбуждения.



Рис. 1.

Так как линии, при возрастании квантового числа, все теснее сближаются, то ясно, — и вычисление это подтверждает, — что разность энергии между высшими квантовыми состояниями с возрастанием квантового числа становится все меньше, так что для бесконечно высокого квантового состояния энергетически сколь угодно близкие соседние состояния и будут возможными квантовыми состояниями.

Этой непрерывной последовательности возможных квантовых состояний по ту сторону места схождения отвечает сплошной спектр поглощения, который на нашем рисунке виден недостаточно хорошо. Если мы изобразим вместо спектральных линий энергетическую диаграмму, в которой положения уровней энергии относительно друг друга изображаются параллельными линиями, то мы получим следующую картину (рис. 2): первая линия изображает основной уровень, вторая — соответствует первому состоянию возбуждения и т. д. Если мы создадим

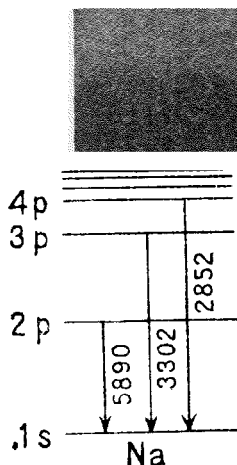


Рис. 2.

путем поглощения  $D$ -линий возбужденный атом в первом состоянии возбуждения, то мы должны, если вследствие столкновения атомов между собой испускание света не будет нарушено, получить флуоресценцию, а именно монохроматическую, так называемую резонансную флуоресценцию, в частности, обратное испускание  $D$ -линий. Атом возвращается из первого состояния воз-

буждения с испусканием света в основное состояние. Если мы будем освещать наши пары натрия высшими членами абсорбционной серии, то мы в таком случае получим уже не только испускание возбуждающей линии, но также и возможность перехода между высшими уровнями. Вследствие этого мы получим целый ряд линий, смотря по характеру переходов между этими уровнями. Отсюда уже прямо становится понятным закон Стокса для флуоресценции, согласно которому не может существовать свет флуоресценции, частота которого была бы больше, нежели частота возбуждающего света. До тех пор, пока экспериментируют при низкой температуре и не имеется никаких вторичных процессов, доставляющих энергию, это соотношение полностью выполняется. Далее с теорией Бора согласуется тот факт, что в спектрах флуоресценции встречаются лишь те линии, которые отвечают дозволенным переходам между уровнями, лежащими ниже первоначально возбужденного путем поглощения. По мере перехода ко все более высоким сериальным уровням, спектральное испускание в соответствии со все новыми возможностями переходов становится богаче. Резкое изменение наступает, однако, как только мы переходим границу сгущения и налагаем хотя бы очень слабое электрическое поле. В этом случае наступает вместо испускания света ионизация газа. При освещении светом, длина волны которого равна длине волны границы серии, мы создаем атомы, у которых квантовая орбита электрона бесконечно удалена от положительного остатка атома. В таком случае силы между электроном и положительным остаточным ионом становятся бесконечно малыми. Мы можем при помощи очень слабого электрического поля заставить выделиться оторванные электроны и положительные ионы на соответственно заряженных электродах, т. е. получим электропроводность газа. Если мы будем освещать светом с длиной волны более короткой, нежели длина волны места сгущения, то также наступает ионизация, ионы и электроны разделяются с относительной кинетической энергией, которая равна избытку энергии поглощаемого светового кванта по отношению к световому кванту места схождения. Воссоеди-

ние ионов в атомы происходит на самом электроде. Этот процесс, по видимому, происходит без свечения, причем освобождающаяся энергия большей частью превращается в тепло. Таким образом в данном случае на смену флуоресценции появляется фотоэлектрическая ионизация газов. При исследовании паров щелочных металлов, в соответствии с предсказанием теории Бора, рядом исследователей было обнаружено появление ионизации при освещении светом с длиной волны более короткой, нежели длина волны места сгущения. Если выбрать концентрацию ионов и электронов достаточно большой и не налагать электрического поля, то при воссоединении носителей зарядов в газе наступает свечение, в котором находятся все спектральные линии, соответствующие переходам между изображенными уровнями энергии; в таком



Рис. 3.

случае сплошные спектры на конце серии появляются в спектре испускания. Подобный спектр у земных источников недавно был обнаружен Пашеном.

Рассмотрим таким же беглым образом спектры молекул, причем мы, ради простоты, будем рассматривать двухатомную молекулу. В этом случае спектр является гораздо более сложным, как это видно из рис. 3, изображающего полосатый спектр иода. Весь спектр, который изображен на этом рисунке, возникает вместо одной единственной спектральной линии атома, обусловленной переходом электронной системы от низшего уровня возбуждения к основному состоянию. Усложнение вызвано тем, что у молекулы не только электронная система может существовать в квантово-избранных состояниях, но также и энергия колебания атомов относительно друг друга и энергия вращения ядер молекулы друг около друга обладают квантовыми состояниями, могущими изменяться при поглощении или испускании света, подчиняясь условию частот Бора.

Сделаем теперь, удобства ради, допущение (не отвечающее действительности), что край („кант“) наиболее длинноволновой полосы — так называют те группы линий, которые видны на снимке, — вызывается квантовым изменением одной только электронной системы, без одновременного изменения энергии вращения и колебаний. В таком случае следующий кант в спектре поглощения возникает при том же изменении электронной системы, на которое налагается еще увеличение колебательной энергии на один квант колебания; третий кант — отвечает увеличению энергии колебаний на два кванта и т. д.

Таким образом закономерность серии кантов в данном случае позволяет установить закономерность системы квантов колебания, отвечающих одному электронному перескоку. Строение отдельной полосы определяется квантами вращения молекулы. Кванты вращения обладают

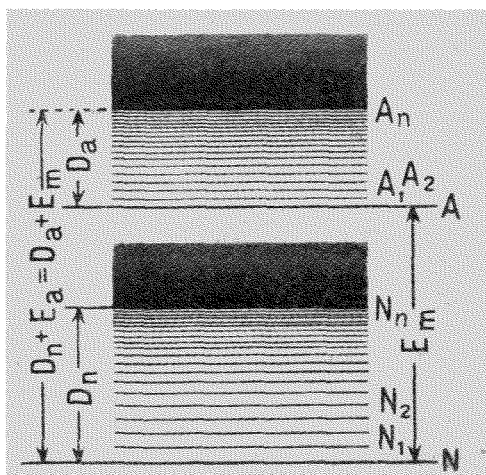


Рис. 4.

наименьшими размерами, ввиду относительной медленности соответствующих периодов вращения. Уже при нормальной температуре молекулы газа находятся в весьма большом числе различных состояний вращения. Согласно принципу отбора, число квантов вращения путем поглощения или испускания света может изменяться на  $\pm 1$ . Структура отдельной полосы в спектре поглощения обусловлена тем, что молекулы, которые находятся в самых различных состояниях вращения, изменяют свое электронное состояние, свою энергию колебаний и в то же время свою энергию вращения на  $\pm 1$  квант вращения. Ясно, что если бы мы захотели нанести на одной диаграмме все уровни энергии молекулы, как это мы делали у атома, то мы получили бы совершенно ненаглядную схему. Поэтому

я приведу здесь (рис. 4) упрощенную схему, на которой некоторые уровни электронной энергии изображены длинными параллельными черточками, а системы соответствующих квантовых состояний колебания — более короткими штрихами. Уровни вращения — опущены. Мы видим, что в соответствии с тем фактом, что канты полос на приведенной спектрограмме (рис. 3) разделены почти одинаковыми расстояниями, величина первых квантов колебания почти постоянна.

Скажем несколько слов о флуоресценции двухатомной молекулы соответствующей резонансной флуоресценции одноатомного газа. По нашей энергетической диаграмме можно ясно установить, чего следует ожидать. Если мы будем освещать молекулу монохроматическим светом, то, в зависимости от выбора длины волны этого света, мы создадим не-



Рис. 5.

которое совершенно определенное состояние возбуждения молекулы. Если мы произвольно выберем это последнее, то при возвращении электронной оболочки в нормальное состояние будет испущена не только та линия, которая вызвала возбуждение, но и другие линии, соответствующие возможностям перехода молекулы как в нормальное состояние без колебаний, так и в большое число состояний колебания основного состояния. Так как энергия вращения может изменяться лишь на  $\pm 1$  квант, то мы получим в этом случае ряд дублетов, у которых расстояние между линиями соответствует разности в  $\pm 1$  квант вращения, между тем как из расстояния соседних дублетов можно вычислить энергию квантов колебания. На рис. 5 мы видим результаты, которые получил Вуд при монохроматическом освещении паров иода. Эти результаты полностью совпадают с теоретическим предвидением. Таким образом мы приходим к следующему заключению: опыты с абсорбцией дают нам систему кван-

тов колебания невозбужденной молекулы, опыты с флуоресценцией — систему квантов колебания основного состояния. Этими фактами мы часто будем пользоваться в дальнейшем.

После того как планкова гипотеза световых квантов получила многочисленные подтверждения и после того как было установлено описанное в общих чертах совпадение спектральных свойств атомов и молекул с теорией Бор<sup>а</sup>, не могло уже оставаться сомнений в дискретности энергетических уровней атомов и молекул. Однако очень важно, что существуют независимые методы обнаружения как раз этой дискретности. Чтобы не терять много времени, я приведу в качестве примера последних лишь некоторые результаты исследования электронных соударений. В этих исследованиях квантовая потеря энергии ударяющих электронов или же квантовое приобретение энергии подвергаемых ударам атомов и молекул устанавливается на основании „характеристики“ (диаграммы тока и напряжения) электронного тока. Электроны при этом, вообще говоря, испускаются накаливаемой проволокой с малыми скоростями; путем наложения соответствующим образом выбранных полей электронам можно сообщить любую кинетическую энергию, после чего им предоставляется возможность вступать в соударения с молекулами исследуемого газа. Путем исследования характеристики электронных ударов можно установить величину потери энергии, которая имела место при соударении, а путем изучения продуктов удара — обнаружить, возбуждается ли при соударении излучение или же происходит ионизация. Наконец, определяя  $e/m$  образовавшихся ионов, можно установить природу последних и таким образом, например, узнать, связана ли с процессом ионизации диссоциация молекул.

После того как эти исследования были начаты, они были разработаны различными исследователями и различными методами. Для того чтобы показать, как отражается квантовое поглощение энергии на „характеристиках“ электронных токов, я приведу несколько кривых. Прежде всего мы видим (рис. 6), как соответствующим образом выбранное расположение может сделать видимым возбуждение низшего кван-

тового скачка одноатомного газа. В данном случае дело идет о возбуждении ртути. Мы видим, что при малых напряжениях кривая идет как обычная характеристика тока и напряжения: примерно так же, как характеристика термоэлектронной эмиссии. При некотором критическом ускоряющем поле электроны приобретают такой запас энергии, что они при соударении с атомами ртути переводят их в ближайшее высшее квантовое состояние. Здесь электроны теряют свою энергию. Они уже не могут теперь достигнуть слабо отрицательно заряженного электрода, так как последний отталкивает медленные электроны. Поэтому ток резко падает. Если повысить приложенное напряжение, то с воз-

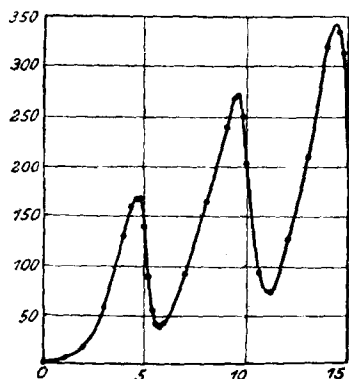


Рис. 6.

растанием скорости электронов ток снова возрастает до тех пор, пока электроны не приобретут вторично достаточную энергию для того, чтобы при столкновении с атомами Hg возбудить первый квантовый переход последних. Этот процесс периодически повторяется в местах, которые являются целыми кратными потенциала возбуждения.

Доказательства того, что в таких случаях атомы переводятся на первую ступень возбуждения, можно получить спектроскопически. В тех местах трубки, где электроны отдают свою энергию атомам, должно испускаться характерное

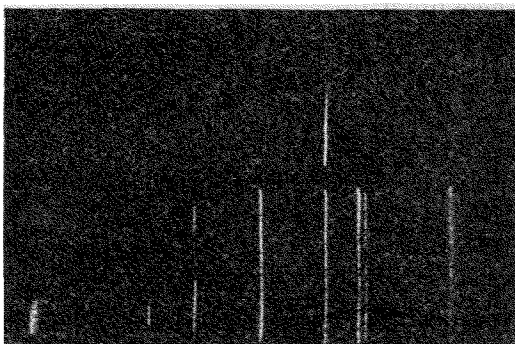


Рис. 7.

для данного сорта атомов резонансное излучение, т. е. должен появляться так называемый однолинейный спектр, состоящий из одной только резонансной линии.

На рис. 7 мы видим, что действительно излучается только одна спектральная линия, хотя в дуговом спектре соответствующего элемента, который приведен внизу, имеется много ярких линий.

Диаграмма рис. 8 показывает, как кривые тока - напряжения, при соответствующей схеме опыта, позволяют обнаруживать появление высших ступеней возбуждения. Многочисленные изломы на кривой, которая также получена для ртути, показывают как постепенно, с возрастанием энергии возникают все новые ступени возбуждения. Этому отвечает постепенное присоединение дальнейших спектральных линий.

Наконец, рассмотрим еще одну кривую, которая покажет нам, каким образом на этих кривых зависимости тока от напряжения можно демонстрировать ионизацию. Эта кривая (рис. 9) получена также в одноатомном ртутном паре. Мы видим, что ток остается слабым до некоторого критического напряжения, при котором наступает ионизация. Получается такое впечатление, что при найденном таким образом ионизационном потенциале число вновь освобожденных электронов очень велико. В действительности же этого нет. Резкий излом кривой обусловлен

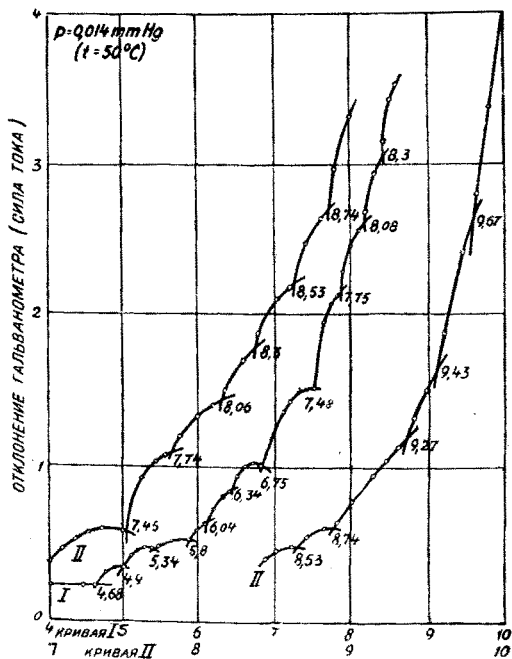


Рис. 8.



тем, что уже очень немногочисленные вновь образованные положительные ионы, вследствие их малых скоростей, нарушают облако пространственного заряда электронов. — Таким путем для большого числа одноатомных газов определены уровни возбуждения и ионизационные потенциалы, причем полученные величины оказываются в полном совпадении с теми, которые можно предсказать на основании спектрограммы по Бору. В некоторых случаях, особенно тогда, когда абсорбционная серия исследуемого вида атомов лежит

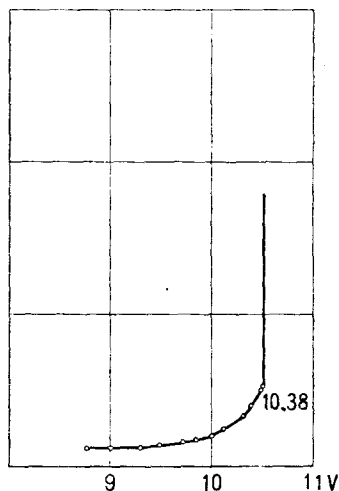


Рис. 9.

настолько далеко в ультрафиолетовой части, что спектроскопически ее можно осуществить лишь очень слабо, метод электронных соударений позволяет предварительно установить положение уровней энергии; затем спектроскопические методы, конечно, гораздо более точные, позволяют подтвердить результат. Равным образом, при исследовании электронных ударов впервые были обнаружены метастабильные состояния. При соответствующем расположении опыта, возбуждение этих состояний резко отзывается на кривых зависимости тока от напряжения, несмотря на то, что эти переходы, которые под действием света практически никогда не наступают, также и под действием электронных ударов возбуждаются значительно реже других.

Исследования электронных соударений с молекулами, естественно разработаны не так далеко, как в случае одноатомных газов. Независимо от технических трудностей (появление продуктов разложения и пр.), в этом случае выступает принципиальное осложнение, которое состоит в том, что вместе с переходом электронной оболочки молекулы в другое состояние естественно изменяется энергия колебаний, а также — хотя и незначительно — энергия вращения.

Мы имеем здесь аналогию с теми результатами, которые мы видели ранее при рассмотрении полосатых спектров. Поэтому, грубо говоря, из кривых зависимости тока от напряжения можно определить лишь приблизительное положение области сильной абсорбции. Существенные результаты относительно процессов ионизации у молекул были получены в недавнее время путем определения  $e/m$  образовавшихся ионов. Аппаратура в этих опытах сходна с той, которой Астон пользовался при изучении изотопов. Эти исследования показали, что путем электронного удара молекула не может быть ионизирована без того, чтобы более или менее значительная часть энергии не была отдана на увеличение колебаний молекулы. В связи с этим находится тот факт, что на основании исследований электронных ударов можно выводить некоторые заключения о работах диссоциации молекулярных ионов и молекул.

Вместо электронных ударов для возбуждения квантовых скачков можно, естественно, воспользоваться соударениями атомных образований между собой. Температурное свечение газов, а также температурная ионизация последних, с таким успехом использованная Шаха (M. N. Saha) для объяснения испускания горячих звездных атмосфер, принадлежат именно к этому классу явлений.

Если взять в качестве примера земные источники, то можно назвать свечение пламен. Если химики оказываются в состоянии определять с большой чувствительностью щелочные и щелочно-земельные металлы и аналогичные вещества в пламени бунзеновской горелки, то это по тому, что пламя бунзеновской горелки — если твердые частички углерода отсутствуют — содержит лишь газы, у которых видимые спектральные линии возбуждаются с трудом. Относительная кинетическая энергия соударяющихся атомов и молекул при температуре бунзеновской горелки недостаточна для возбуждения этих газов. Напротив, щелочные и щелочно-земельные металлы имеют низко расположенные уровни энергии с переходами, ведущими к появлению видимых спектральных линий. Наиболее известным примером таких линий могут служить  $D$ -линии натрия.

Мы переходим теперь к краткому рассмотрению вопроса о том, каким образом применяется энергия возбуждения атомов и молекул. Клейн и Росселанд впервые указали на то, что из чисто термодинамических соображений следует, что процессам соударений, при которых возбуждаются квантовые скачки, отвечают обратные процессы, так называемые удары второго рода, при которых возбужденные атомы и молекулы в результате удара превращают свою энергию возбуждения в энергию поступа-

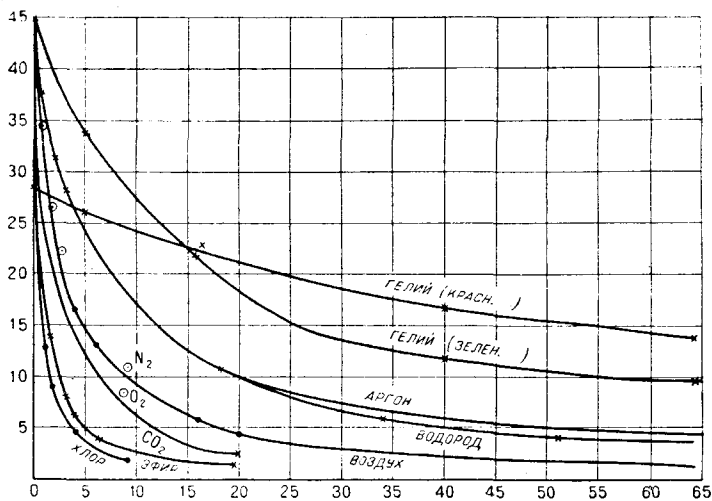


Рис. 10.

тельного движения и в другие степени свободы теплового движения. В качестве примера таких ударов второго рода можно назвать изменение флуоресценции одно- и многоатомных молекул, которое наблюдается, когда давление при исследовании флуоресценции газов берется настолько большим, что молекулы и атомы испытывают удары в течение „времени жизни“ возбужденных состояний. На следующей диаграмме (рис. 10) мы видим, каким образом изменяется интенсивность флуоресценции йода при прибавлении посторонних газов. При подмешивании благородных газов, как гелий, влияние этих газов при ударах оказывается незначительным, и потому мы получаем гораздо более слабое тушение флуоресценции,

нежели при подмешивании активных газов. Зато мы видим, что самый спектр флуоресценции изменяется (рис. 11). Под действием благородного газа возбужденная молекула при соударении отдает малые части своей энергии соударяющемуся партнеру, который приобретает соответствующее количество энергии поступательного движения. Вследствие этого мы уже не получаем чистые системы резонансных линий, которые мы видели раньше, но возбужденная молекула переходит во все близкие соседние состояния, при которых энергия вращений изменяется на более или менее небольшие величины. Таким образом получается практически целый полосатый спектр испускания, показанный на нижней спектрограмме рис. 11.

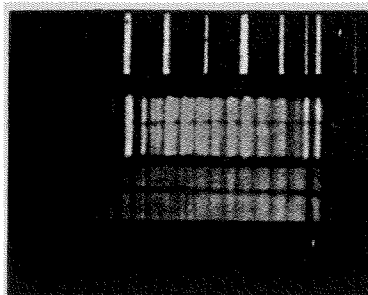


Рис. 11.

(Верхняя спектрограмма дает резонансный спектр чистых паров иода).

Флуоресценция иода дала нам пример перевода энергии возбуждения в тепловое движение. Другая возможность применения энергии возбуждения состоит в том, что возбужденный атом при соударении с невозбужденным использует свою энергию для того, чтобы возбудить этот последний. Возьмем в качестве примера возбужденные атомы ртути в низшем состоянии возбуждения и заставим их соударяться с атомами паров другого металла, у которых ступени возбуждения меньше, нежели у ртути (см. рис. 12). Мы будем

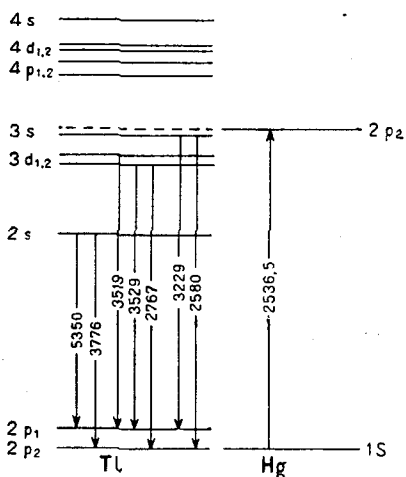


Рис. 12.

7 Успехи физических наук, Т. VIII, Вып. 4, 1928 г.

наблюдать в таком случае сенсibilизированную флуоресценцию, при которой испускаются все линии, отвечающие переходам между всеми уровнями энергии, лежащими ниже первоначально возбужденного уровня энергии ртути. В некотором произвольно выбранном случае, например, в таком, когда для возбуждения требуется половина энергии возбуждения первоначально возбужденного атома, оставшаяся половина должна распределиться между соударяющимися партнерами в качестве их энергии движения. Линии, обусловленные переходами с этого уровня, должны, таким образом испускаться быстро движущимися атомами и, вследствие этого, должны обнаруживать доплеровское расширение. Это и можно наблюдать в действительности.

Видоизменением сенсibilизированной флуоресценции служит явление, которое я позволю себе назвать сенсibilизированной ионизацией. Если дать возможность сильно возбужденному атому сталкиваться с другими атомами и если притом работа возбуждения первого атома больше работы ионизации второго, то последний будет ионизирован. Это обстоятельство можно особенно хорошо установить при помощи упомянутого метода определения  $e/m$ .

Теперь мы переходим, наконец, к применению энергии возбуждения в химических процессах. Чтобы непосредственно связать этот переход со сказанным ранее, приведем в качестве примера превращение энергии возбуждения ртути, находящейся на первом уровне возбуждения, в энергию диссоциации молекул, с которыми эти молекулы ртути соударяются. Будем освещать смесь паров ртути и водорода резонансной линией паров ртути. Мы получим в таком случае разложение водорода: возникают водородные атомы, обнаруживающие все те восстанавливающие, абсорбционные и др. действия, которые характерны для H-атомов. Так как резонансная линия ртути чистым водородом не поглощается, то, естественно, что при освещении ею чистого водорода фотохимической реакции не происходит. В последнее время подобные фотохимические реакции, сенсibilизированные ртутью, изучены для большого числа веществ. Я позволю себе указать на то, что эти реакции получили даже техническое применение.

Исследования подобного рода позволяют произвести определение верхней границы работы диссоциации соответствующего типа молекул. В нашем случае работа диссоциации  $H_2$  не должна превосходить работу возбуждения ртути. Чистым обращением рассмотренных процессов являются случаи хемилюминесценции, впервые изученные Габером и его сотрудниками. Если, например, водородные атомы сталкиваются в достаточном количестве с атомами металла, которые имеют невысокие уровни возбуждения, то должен наступить случай, когда при таком тройном ударе между двумя атомами водорода и атомом металла атомы водорода соединятся в молекулу, а освобождающаяся теплота соединения будет использована для возбуждения атома металла. И на самом деле, подобные случаи наблюдались многократно, хотя иногда процесс не является простым элементарным процессом. В качестве примера я упомяну, что Бонгёфер получил возбужденные резонансной линии ртути при посредстве рекомбинирующих водородных атомов, хотя работа диссоциации водорода меньше энергии, необходимой для испускания этой линии. Очевидно, возбуждение происходит здесь в две стадии, причем, повидимому, играет роль образование метастабильных молекул ртути, которые обладают более низкими уровнями возбуждения, нежели атомы. Можно себе представить, что при тройном ударе между молекулой  $Hg_2$  и двумя H-атомами возникает метастабильно возбужденная молекула ртути, которая при втором тройном ударе распадается на возбужденный и нормальный атом. Ближе в рассмотрении примера я, однако, входить не буду.

Из области обычной, хорошо разработанной фотохимии, которая служит превосходнейшим школьным примером использования энергии возбуждения для химических процессов, я назову лишь некоторые отдельные случаи из числа тех, в которых можно указать первичные процессы.

Фотохимический закон эквивалентности Эйнштейна утверждает, что на всякий поглощенный световой квант возникает первично одна реагирующая молекула при условии, что квант излучения больше или равен тепловому эффекту реакции. При этом мы не считаемся со вторичными реакци-

ями. Варбург впервые показал справедливость этого закона на некоторых легко доступных для детального анализа процессах. В настоящее время, повидимому, возможно при фотохимических процессах диссоциации по виду абсорбционного спектра заключать, в каких случаях закон эквивалентности Эйнштейна в первичном процессе должен быть справедлив и в каких случаях мы — опять-таки, отвлекаясь от вторичных процессов, — должны ожидать отступлений выхода от теоретической величины. Для этого мы используем те результаты относительно природы полосатых спектров, которые мы уже частично обсуждали выше. Если мы возбуждаем молекулы путем поглощения света, то воспринятая энергия, вообще говоря, по большей части используется для возбуждения электронной системы, относительно меньшая часть идет на повышение энергии колебаний молекулы и практически ничтожная часть — на увеличение энергии вращения. Но для того чтобы осуществить диссоциацию, нужно как раз энергию колебаний или вращения молекулы сделать большей, нежели работа диссоциации. Поэтому не приходится удивляться тому, что молекула может воспринимать без распада в качестве энергии возбуждения количества энергии, во много раз превосходящие работу диссоциации. При отсутствии возмущений, как мы видели, поглощенная энергия преимущественно отдается назад в виде света флуоресценции. Если же нужно производить фотохимическое исследование, то уже для того, чтобы количество превращающегося вещества можно было проследить аналитически, давление беруг настолько большим, что возбужденные молекулы, прежде чем наступит излучение, успевают претерпеть неоднократные столкновения. Вследствие столкновения энергия возбуждения превращается в другие формы, при этом в числе многих возможностей использования этой энергии имеется и возможность наступления процесса диссоциаций. Отсюда следует, что при описанных обстоятельствах первичный выход фотохимической реакции, вообще говоря, ниже того, который бы можно было ожидать на основании фотохимического закона эквивалентности Эйнштейна.

Наряду с только что рассмотренным имеются и такие случаи, когда, в результате поглощения света, одновременно с электронным скачком такое количество энергии передается колебаниям ядер, что молекула диссоциирует. В этом случае для первичного фотохимического процесса должен быть справедлив закон эквивалентности. Получается такое впечатление, что практически во всех случаях, где Варбург нашел подтверждение закона эквивалентности, происходят как раз аналогичные процессы. Для отнесения фотохимической реакции к тому или к другому классу необходимо исследование спектра абсорбции, из которого можно найти законы кантовых серий. Мы должны поэтому еще раз обратиться к рассмотрению структуры молекулярных спектров. На рис. 9 мы видели часть серии кантов в молекулярном спектре иода. На рис. 13 представлена схема всей серии кантов,

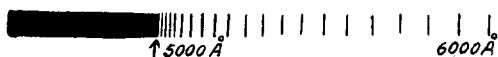


Рис. 13.

найденная из ряда фотографий спектров, снятых при различных условиях опыта. Для простоты на этом рисунке нанесены одни только канты. Мы видим, что первоначально они идут почти на одинаковых расстояниях, затем сближаются и в конце концов стремятся к месту сгущения, к которому примыкает сплошной спектр. Истолкование подобных мест сгущения полос совершенно аналогично тому, какое мы дали местам сгущения в сериальных спектрах атомов. В то время как в последнем случае происходит диссоциация на электрон и ион, в первом случае происходит диссоциация на два атомных компонента. Зная частоту места сгущения полос и пользуясь квантовым соотношением, можно вычислить соответствующую работу диссоциации, подобно тому, как можно вычислить работу ионизации из атомных сериальных спектров. Однако следует иметь в виду, что не всегда по месту схождения полос можно найти работу диссоциации на нормальные атомы, но в каждом случае следует проверить, на какие части распадается молекула. Мы это уясним себе, если воспользуемся



ранее приведенным рис. 4. Самому нижнему электронному уровню отвечает система квантов колебания нормальной молекулы. Примем сначала, что эта система принадлежит обычной гомеоплярной молекуле, каковой, например, является молекула иода. Если мы, сохраняя нормальное состояние электронной оболочки, будем все увеличивать энергию колебаний, то мы, в конце концов, придем к двум нормальным атомам. Расстояние от места схождения кантов до начального уровня не колеблющейся молекулы равно нормальной работе диссоциации молекулы. Но мы не имеем никакой возможности увеличивать энергию колебаний молекулы путем поглощения света, сохраняя притом неизменной электронную систему; мы можем увеличивать энергию колебаний на достаточно значительные количества лишь при одновременном электронном переходе. Если электронный скачок в нашем случае будет соответствовать наименьшему квантовому переходу, то мы перейдем к системе колебаний возбужденной молекулы. В пределе такая возбужденная молекула распадается не на нормальные атомы, так как электронная система находится уже не в нормальном состоянии, но составными частями молекулы теперь будут нормальный и возбужденный атом. В таком случае мы получим из места сгущения полосу работу диссоциации нормальной молекулы, если мы вычтем из величины, полученной на основании  $h\nu$ -соотношения, энергию возбуждения, которая остается в одном из атомов.

Так как уровни возбуждения атомов в большинстве известны, то вычисление можно на самом деле произвести. Можно, однако, получить работу диссоциации молекулы в основном состоянии непосредственно, если только из исследования флуоресценции можно проследить систему квантов колебания основного состояния вплоть до места сгущения. Тот и другой метод часто применяется, и я в дальнейшем приведу таблицу, содержащую полученные таким образом результаты. К сожалению, не всегда возможно проследить серию кантов до предела. В этих случаях можно поступать таким образом, что найти закономерность серии кантов из большого числа членов ее и затем определить положение границы экстраполяцией. Конечно, такая экстраполяция

с известной точностью возможна лишь в том случае, когда наблюдению доступно достаточно большое количество кантов. В некоторых случаях при исследовании спектров испускания или абсорбции обнаруживается лишь малое количество кантов. Эти случаи отвечают переходам, при которых энергия колебаний испытывает лишь малые изменения. Наоборот, существуют случаи, в которых получается настолько значительное изменение энергии колебаний, что получаются лишь одни только сплошные спектры. В таких случаях вообще не возникают возбужденные молекулы, но всегда получается распад на компоненты, которые удаляются друг от друга с избытком кинетической энергии. Если один из компонентов представляет собою возбужденный атом, который испускает свет, то сверхнормальную скорость можно обнаружить по эффекту Доплера.

Причина больших различий в структуре полосатых спектров выясняется из обсуждения строения молекулы. Молекула состоит из колеблющихся друг относительно друга тяжелых ядер и из легких электронов. При переходе в новое квантовое состояние система легких электронов может испытать изменения своего пространственного распределения, которые происходят настолько быстро, что тяжелые ядра не успевают за ними следовать. Допустим, что расстояние ядер в течение квантового перехода практически совсем не изменяется. Если теперь в результате перехода электронной системы в новое состояние происходит изменение сил связи, то ядра окажутся в положении, которое не соответствует их новому положению равновесия, как это схематически показано на рис. 14 (где нижняя часть чертежа представляет нормальную молекулу, а верхняя — возбужден-

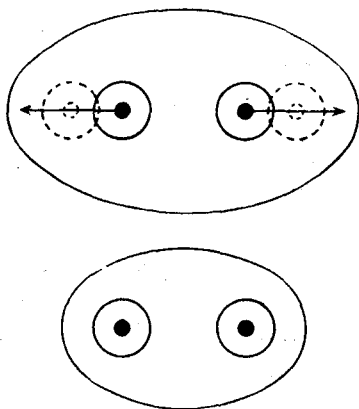


Рис. 14.

ную). Вследствие этого ядра приобретают более или менее значительный запас потенциальной энергии по отношению к их новому положению равновесия, и эту потенциальную энергию они могут превратить в энергию колебаний. Если приобретенная таким образом потенциальная энергия превосходит работу диссоциации молекулы в новом квантовом состоянии, то происходит распад молекулы. Я приведу теперь таблицу работ диссоциаций, найденных упомянутыми выше оптическими методами. Получающаяся точность по вышеприведенным причинам различна. В тех случаях, когда известны цифры, полученные термодинамическим путем, — они приведены в таблице (см. стр. 531).

В заключение я скажу еще несколько слов о том, каким образом по характеру происходящего процесса диссоциации можно судить о природе химической связи. Мы будем здесь проводить различие между ионными соединениями и атомными соединениями. При ионной связи в основном состоянии друг относительно друга колеблются положительные и отрицательные ионы, и если энергию колебаний такой молекулы усилить до величины равной работе диссоциации, не допуская квантового перехода электронной системы, то молекула в пределе распадается на ионы. Напротив, атомное соединение при усилении колебаний, осуществляемом, как говорят, адиабатически в отношении электронной системы, распадается в пределе на нормальные атомы. Обладают ли соответствующие молекулы электрическим моментом или нет, или, — пользуясь обычной терминологией, — относятся ли они к полярным или не-полярным соединениям — это с точки зрения приведенного разделения на атомные и ионные молекулы несущественно. Ибо и атомное соединение в результате поляризации может обладать электрическим моментом. Установление закономерности серии кантов путем исследования флуоресценции должно в этом случае показать, имеем ли мы дело с атомным или с ионным соединением. В тех случаях, когда исследование флуоресценции не ведет к цели, можно выводить заключение из опытов с абсорбцией. При этом нужно только иметь в виду, что атомное соединение представляет собою возбужденное состояние ионного,

	<i>D</i> спектроскопически		<i>D</i> химически		Примечание
	Volt	Cal	Volt	Cal	
Cl <sub>2</sub>	2 538	58 500	2,47	57 000	Физич. круговой процесс.
Br <sub>2</sub>	1 961	45 200	2,00	46 200	
I <sub>2</sub>	1 532	35 200	1,5	34 500	
O <sub>2</sub>	7,06	162 000			
O <sub>2</sub>	6,5	150 000			
Hr	4,38	101 000	3,04—4,34	70 000—101 000	
H <sub>2</sub>	1,8	41 600			
N <sub>2</sub>	11,4	263 000			
N <sub>2</sub>	11,75	272 000			
N <sub>2</sub>	прибл. 9	208 000			
CO	11,2	258 000	10,8*	249 000	Химич. круговой процесс со значением $D_{O_2} = 7,02$ V.
CO	9,8	226 000			Химич. круговой процесс со значениями $D_{O_2} = 7,02$ V и $D_{N_2} = 11,4$ V.
NO	7,9	182 000	8,3*	191 000	
S <sub>2</sub>	прибл. 5,2	прибл. 120 000	3,9	90 000	
Se <sub>2</sub>	> 3,7	> 85 000			
Te <sub>2</sub>	> 3,0	> 70 000			
AgI	2,3	54 000	2,05	47 000	
HI	2,9	66 000	3,0	69 300	
KCl	4,5	103 000	4,5	103 000	
KBr	3,9	91 000	4,3	100 000	
NaI <sup>r</sup>	3,9	91 000	3,6	84 000	
CsI	3,3	75 000	3,3	75 000	
KI	3,3	75 000	3,6	84 000	
NaI	3,2	73 000	2,7	63 000	
TI	2,6	61 000	2,6	602 000	

и наоборот, ионное соединение — возбужденное состояние атомного. Но в таком случае из диаграммы рис. 4 следует, что если основное состояние принадлежит ионному соединению, то место сгущения возбужденной молекулы может отвечать распаду на нормальные атомы. Таким образом истинные ионные соединения должны разлагаться в результате поглощения света на нормальные атомы, что и обнаружено у всех щелочно-галогидных соединений. Наоборот, галогидно-серебряные соли оказались при исследовании — как флуоресценции, так и абсорбции — атомными соединениями, покуда их исследуют в газообразной форме. Однако заключения о свойствах одного и того же соединения в твердом состоянии или в растворе нельзя выводить непосредственно из природы связи в газообразном состоянии, ибо от окружения может зависеть, какой из термов — ионного или атомного соединения — будет наиболее устойчивым. Типичными примерами в этом отношении мне представляются хлористый водород и бромистый водород: по исследованиям Бонгёфера и Штейнера по абсорбционному спектру их несомненно нужно отнести к атомным соединениям, между тем как в водном растворе они являются весьма сильными кислотами. Время не позволяет мне обосновать заключение, что в различных состояниях возбуждения работы диссоциации молекулы могут быть совершенно различны. В случае благородных газов мы в основном состоянии до сих пор вообще не имели возможности обнаружить соединение, между тем как в возбужденном состоянии таковое осуществляется, как можно без труда заключить из спектра. Я думаю, однако, что возможность подобных случаев совершенно понятна, если исходить из общепринятого представления, что характер и сила возможного соединения целиком определяются электронной оболочкой, так как последняя в различных состояниях возбуждения совершенно различна. Отсюда уже непосредственно вытекает различие в поведении молекул и атомов в различных состояниях возбуждения.

---

## ВЫРЫВАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ.

*А. А. Махалов, Ленинград.*

Классическая электронная теория для объяснения явлений электропроводности, термоионного испускания, термоэлектричества и т. п. предполагала существование в металле свободных электронов. Эти свободные электроны при данной температуре металла обладают такой же энергией движения, как и молекулы идеального газа. Между ними при данной температуре существует такое же распределение скоростей по закону Максвелла и совершенно так же они могут вылетать из поверхности тела, затрачивая некоторую энергию на преодоление контактной разности потенциалов.

При обычной комнатной температуре среди свободных электронов найдутся такие, которые на основании максвелловского распределения скоростей, смогут выйти из металла и образовать над ним объемную плотность электронного газа (Дебай<sup>1)</sup>). С повышением температуры энергия движения электронов возрастает, возрастает и упругость электронного газа над металлом и этот электронный газ может дать электронный ток от нагретого металла к другому электроду, если между ним и металлом приложена некоторая небольшая разность потенциалов (эффект Ричардсона).

Еще в 1914 г. Шоттки<sup>2)</sup> производил опыты над увеличением термоионного испускания в сильном электрическом поле. Представляя себе процесс термоионного испускания в сильном электрическом поле аналогичным испусканию при обыкновенных условиях, Шоттки предположил, что сильное электрическое поле, накладываясь на контактное поле металла, может ослабить его и облегчить выход электронам через поверхность.

Пусть  $AB$  — поверхность металла (рис. 1),  $CD$  — контактное поле,  $EE'$  — внешнее поле. Тогда электрон, выходя из металла, ускоряемый внешним полем, должен производить работу против контактных сил до

<sup>1)</sup> Debye. Ann. d. Phys., 33, 441, 1910.

<sup>2)</sup> Schottky. Phys. ZS. 15, 872, 1914.

некоторого расстояния  $x_0$  от поверхности металла, где электрическая сила, действующая на электрон и складывающаяся из контактной силы и напряжения внешнего поля, делается равной нулю. Здесь Шоттки предполагает, что контактное поле обусловлено главным образом появлением индуктивных зарядов на поверхности металла, когда от нее удаляется электрон. Силу, действующую на электрон в поле такого происхождения, можно вычислить по методу „электрических изображений“. Она будет равна силе, притягивающей электрон к мнимому электрону — его изображению, находящемуся на равном расстоянии по другую сторону поверхности металла. Тогда расстояние  $x_0$ , на котором выходящий из металла электрон производит работу на преодоление результирующего поля, определится из условия:

$$\frac{e}{4x_0^2} = \left( \frac{dV}{dx} \right)_{x=x_0},$$

и величина уменьшения контактной работы будет равна

$$eV' = e \int_0^{x_0} \frac{dV}{dx} dx,$$

где  $V$  — разность потенциалов между электродами.

Шоттки производил свои опыты с нитью толщиной 0,04 см (все другие авторы производили исследования с нитями толщиной такого же порядка), натянутой по оси цилиндра — анода, с диаметром 0,8 см.

Так как  $x_0$  очень мало по сравнению с радиусом проволоки  $x$ , то функцию  $V(x)$  на этом промежутке можно считать линейной и

$$eV = \sqrt{\frac{e^3}{4} \left( \frac{dV}{dx} \right)_{x=x_0}} = \frac{e^{3/2}}{2} \sqrt{\frac{V}{r \lg \frac{R}{r}}},$$

так как поле цилиндрическое.

Если выражение для термоионного тока в отсутствии внешнего поля

будет

$$i = AT^m e^{-\frac{eV_k}{kT}},$$

то в присутствии сильного внешнего электрического поля оно будет

$$i' = AT^m e^{-\frac{V_k}{kT}} e^{\frac{e^3}{2kT}} \sqrt{\frac{V}{r \lg \frac{R}{r}}}$$

и отношение термоионного тока в присутствии поля к току в отсутствии поля будет

$$\frac{i'}{i} = e \frac{e^{3/2}}{2kT} \sqrt{\frac{V}{r \lg \frac{R}{r}}} \quad \text{или} \quad \lg \frac{i'}{i} = \frac{e^{3/2}}{2kT} \sqrt{\frac{V}{r \lg \frac{R}{r}}}$$

Шоттки утверждает <sup>1)</sup>, что его опыты подтвердили эту зависимость. Такое увеличение термоионного тока теоретически должно быть распространено и на обычные температуры, когда термоионного испускания практически нет, т. е. в очень сильном электрическом поле и из холодного металла должны вылетать электроны, давая измеримый ток. Относительно величины электрического поля, необходимого для этого, Шоттки <sup>2)</sup> дает некоторые указания в другой своей статье в 1923 г. Она должна быть у поверхности металла порядка  $10^7$  V/см, для того, чтобы целиком скомпенсировать контактное поле металла.

Прохождение тока между двумя очень сближенными остриями или шариками, где можно ожидать поля такого порядка, при приложении к ним большой разности потенциалов, наблюдалось многими авторами. Но большие экспериментальные трудности и наличие побочных эффектов затрудняют получение явления испускания электронов холодными металлами в чистом виде. Получить электрическое поле порядка  $10^6$  V/см в воздухе между сближенными остриями очень трудно, так как при электродах такой формы разрядный потенциал очень низок. Помещая же все в вакууме, нужно иметь его таким, чтобы ионный ток не только не скрадывал явления, но составлял лишь незначительную часть наблюдаемого электронного тока. Выделяющийся газ будет не только сам по себе в виде ионов увеличивать измеряемый ток, но и бомбардировкой катода вызовет добавочное электронное испускание, аналогичное испусканию катодных лучей в разрядной трубке. Это добавочное электронное испускание, как определяющееся энергией ионной бомбардировки, будет определяться не градиентом электрического поля на поверхности катода, а разностью потенциалов между электродами.

Кроме того, как это будет видно ниже в очень сильных электрических полях происходит вырасывание из катода и анода частиц металла, главной причиной чего являются механические несовершенства электродов: плохая полировка, разрушение поверхности при предварительном обезгаживании электродов и выделение газа при прохождении тока. Непременными условиями, таким образом, являются наилучший вакуум, тщательная полировка электродов и отсутствие выделения газа. Выяснение этих обстоятельств, обуславливающих чистоту явления, и изучение влияния их на явление и составляют главную сущность большинства работ, произведенных в этой области до 1926 г.

<sup>1)</sup> Schottky, l. c.

<sup>2)</sup> Schottky, ZS. f. Phys. 14, 83, 1923.



Прежде чем перейти к изложению последних работ, стремящихся раскрыть природу этого явления, следует упомянуть о принципиальных рассуждениях Шоттки <sup>1)</sup> по поводу влияния субмикроскопических неровностей поверхности на величину градиента поля вблизи поверхности металла.

Представим себе абсолютно-гладкую поверхность (рис. 2) и на ней полуцилиндр радиуса  $\rho$ . Около поверхности этого цилиндра, представляющего собой горб на полированной поверхности металла, градиент электрического поля возрастает более чем вдвое. Если на поверхности этого цилиндра поместить еще полуцилиндр радиуса  $\frac{\rho}{2}$ , то градиент электрического поля возрастает опять почти вдвое (по аналогии с предыдущим случаем), а всего, следовательно, в 4 раза. Помещая один на другой такие

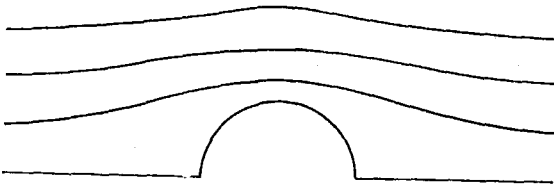


Рис. 2.

полуцилиндры со все уменьшающимися вдвое радиусами от  $2 \cdot 10^{-6}$  см (точность оптической полировки —  $\frac{1}{20}$  длины волны) до  $2 \cdot 10^{-8}$  см (радиус атома), необходимо произвести удвоение градиента  $k$  раз, где

$$k = \frac{\lg \frac{\rho}{\rho_0}}{\lg 2} = \frac{\lg 100}{\lg 2} = 6,7 \text{ раз.}$$

Итак, острый бугорок на поверхности металла настолько изменяет величину градиента электрического поля, что истинное его значение получается из вычисленного возведением последнего в некоторую положительную степень, большую единицы.

Среди последних сюда относящихся работ прежде всего следует изложить исследование, произведенное Research Staff of the G. E. C. под руководством Госслинга <sup>2)</sup>. Опыты производились с хорошо откачанными разрядными трубками, в которых катод в виде петельки из тонкой вольфрамовой проволоочки помещался на расстоянии 0,3 см от плоского анода диаметром в 2 см. При таком расстоянии между электродами пло-

<sup>1)</sup> Schottky, l. c.

<sup>2)</sup> Gossling, Phil. Mag., 1, 609, 1926.

скорость анода можно считать бесконечной и градиент электрического поля на поверхности проволоочки можно было вычислять по формуле

$$E = \frac{V}{r} \cdot \frac{1}{\lg \frac{1}{r}}$$

Такая вольфрамовая петелька из проволоки в 0,02 см диаметром давала признаки и пускания электронов при разности потенциалов в 600 В, т. е. при градиенте поля  $E = 7 \cdot 10^4$  В/см, а проволока в 0,0016 см давала непрерывный электронный ток уже при 25000 В, т. е. при  $E = 4,4 \cdot 10^6$  В/см. Употреблялись катоды и другой формы: щеточка из тонких проволок и конец проволоки диаметром в 0,002 см и в 0,0002 см.

Прежде всего было замечено, что электронной бомбардировкой раскаляются лишь небольшие пятна на поверхности анода, т. е. что электроны испускает далеко не вся поверхность проволоочки — катода а лишь некоторые ее точки, которые и обуславливают измеряемый ток. Что это обстоятельство не вызывается свойствами поверхности анода, — было показано следующим образом. Цилиндрический анод (рис. 3) мог вращаться вокруг оси *a* при изменении наклона всей разрядной трубки. Тогда при вращении анода раскаленное пятно на нем перемещалось, оставаясь все время против катода; сила тока при этом заметно не изменялась. Такое точечное испускание электронов по видимому и объясняется субмикроскопическими неправильностями поверхности. Отсюда совершенно очевидно следует, что плотность электронного тока, которая следует из размеров катода, совершенно не соответствует истинной плотности тока. Об этой величине истинной плотности электронного тока можно получить некоторое представление, если принять во внимание, что от катода в виде проволоочки диаметром в 0,0002 см, помещенной перпендикулярно поверхности анода, может быть получен ток в  $3 \cdot 10^{-2}$  А. Площадь испускания электронов здесь будет порядка  $10^{-7}$  см<sup>2</sup> и плотность тока получается больше, чем  $10^3$  А/см<sup>2</sup>. Вполне понятно, что испускающие электроны с такой большой плотностью тока отдельные места поверхности катода раскаляются добела.

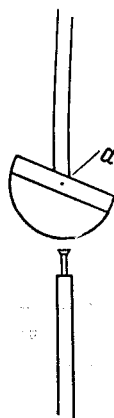


Рис. 3.

Характеристики (кривые электронного тока в зависимости от разности потенциалов на электродах) были получены следующие: если на оси абсцисс откладывать величину  $\sqrt{V}$ , а на оси ординат  $\lg i$ , то получаются прямые или слабо искривленные линии (рис. 4). Таким образом испускание электронов холодным катодом грубо следует закону

$$i = Ae^{pV^{\frac{1}{2}}}$$

на протяжении значений тока от измеримых до  $10^{-4}$  А. Приведенные из статьи кривые представляют случай петельного катода с толщиной

проволоки 0,0016 см. Кривая 1 снята до отжига проволоки, кривая 2— после нагревания ее до 2300° К, кривая 3— после дальнейшего прогревания до 2300° К и кривая 4— после разрыва проволоки. Из кривых видно, что обезгаживание катода приводит к параллельному смещению характеристик и более высоким значениям разности потенциалов без

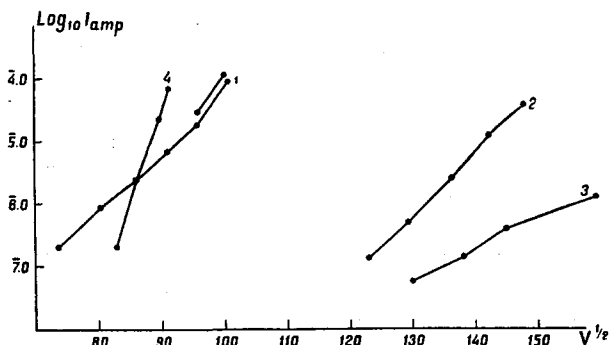


Рис. 4.

значительного изменения наклона характеристик. Нагревание катода током от постороннего источника напряжения от 300° К до 1600° К, в большинстве случаев вызывало параллельное перемещение характеристик. Рис. 5 представляет характеристики при различных температурах для того же самого петельного катода до (а) и после (б) отжига. Как

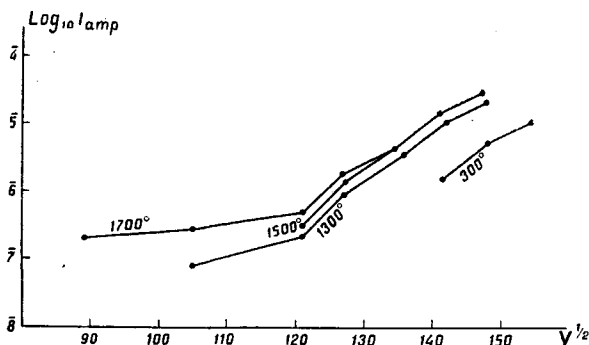


Рис. 5 а.

видно из них при удвоении или утроении абсолютной температуры, ток изменяется приблизительно в том же отношении, т. е. как если бы температура изменялась процентов на 5. Кривые смещаются почти параллельно к меньшим значениям разности потенциалов, как того требует теория Шоттки, но на величину, как уже указано, совершенно не следующую

ей. Кроме того, это смещение не пропорционально температуре и как будто бы для каждого состояния существует температура, при которой смещение наибольшее.

Это еще более усложняет вопрос, тем более, что после нагревания катода выше этой определенной температуры испускание разнится от первоначального.

Несколько более подробно исследовали это в своей работе Милликэн и Эйринг<sup>4)</sup>. Тонкая вольфрамовая нить диаметром в 0,00123 см подвешивалась и натягивалась грузом (железным) в 7 г по оси медного цилиндра с внутренним диаметром в 1,625 см. Когда проволока нагревалась током от постороннего источника напряжения до 1100° К, опускание железного груза вследствие растяжения проволоки задерживалось магнитным полем маленького электромагнита, помещенного снизу. Этим проволока предохранялась от разрыва. Все помещалось в трубке из стекла „Pyrex“ и предварительно прогревалось. Кроме того цилиндр отжигался электронной бомбардировкой с окружающей его раскаленной спирали, создавая между ним и спиралью разность потенциалов в 2000 В. Электронный ток на цилиндр (нить заземлялась) измерялся наклонным электроскопом или гальванометром с переменным шунтом. Мог быть отмечен ток с цилиндра в  $2 \cdot 10^{-12}$  А.

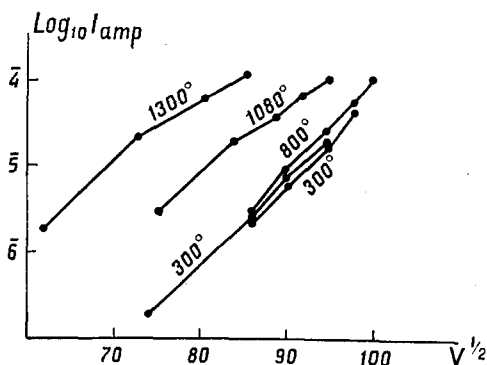


Рис. 5 б.

Прежде всего Милликэн заметил, что электронный ток всегда производит некоторое изменение в структуре поверхности проволоки, которое становится особенно очевидным, если проволока свежая, т. е. потенциал прикладывается впервые после тепловой обработки (отжига) проволоки. Дальнейшее вырывание электронов становится все более и более затруднительным, и значение критической разности потенциалов (при которой начинается заметное —  $2 \cdot 10^{-12}$  А — испускание) все время возрастает. В дальнейшем, если электронный ток не превосходит по своей величине наибольшего значения тока в предыдущих опытах, то кривые становятся обратимыми. Такая обработка поверхности электронным током в процессе испускания может быть объяснена сглаживанием неровностей на поверхности проволоки положительными ионами остатков газа, что уменьшает локальное значение градиента электрического поля на поверхности катода. Иногда при возрастании разности потенциалов между цилиндром и нитью

<sup>4)</sup> Millikan a. Eyring, Phys. Rev. 27, 51, 1926.

электронный ток внезапно возрастает в несколько тысяч раз и на внутренней поверхности цилиндра появляются светящиеся пятна. Эти светящиеся пятна постоянно оставались на одном месте, интенсивность же их колебалась и с течением времени устанавливалась. Соответственно переставала флукутировать и электронный ток. Повидимому выделение газа, увеличивая ионный ток, увеличивало и бомбардировку катода. Последняя не только могла образовать в каком-либо месте поверхности неровность, повлекшую сильное возрастание локального значения градиента, но и вызвать бомбардировкой сильное электронное испускание.

В опытах Милликэна и Эйринга также можно определить значение градиента потенциала на поверхности проволоки (хотя бы как нижний предел возможной истинной величины его). Так как поле цилиндрическое, то значение градиента поля на поверхности проволоки

$$E = \frac{V}{r_1} \cdot \frac{1}{\lg \frac{R}{r}} = 228 \text{ V.}$$

При этих условиях критический градиент был порядка  $4 \cdot 10^5 \text{ V/см}$ . В отдельных случаях он зависел от обработки нити при отжигании или в процессе электронного испускания. Так продолжительный процесс испускания электронов, а также и отжигание до очень высокой температуры ( $1700^\circ \text{ K}$ ) повышает значение критической разности потенциалов; отжигание же до температуры не столь высокой (около  $1000^\circ \text{ K}$ ) наоборот понижает критическую разность потенциалов. Дело очевидно в том, что при неотжигании проволоки при не очень высокой температуре выделяющийся газ разрушает поверхность, создавая новые неровности на ней, которые в процессе последующего испускания сглаживаются ионной бомбардировкой, а при отжигании при очень высокой температуре заглаживаются. Чрезмерное же увеличение градиента поля на поверхности проволоки также может способствовать разрушению поверхности и привести к внезапному возрастанию испускания.

Характеристики (рис. 6), которые получили Милликэн и Эйринг, представляют собою всегда вогнутые в сторону оси напряжения поля кривые, не согласуясь с результатами работы предыдущего автора о выполнении закона  $i = Ae^{pV^{\frac{1}{2}}}$ .

Характеристики, снятые при более высокой температуре —  $900^\circ \text{ K}$  — показывают полную, до 1%, независимость от температуры; при температуре же катода в  $1100^\circ \text{ K}$  характеристика сместилась почти совершенно параллельно к более низким значениям напряжения, но на очень малую величину (ток возрос в среднем на 12%), не соответствующую изменению температуры. Выше температуры в  $1100^\circ \text{ K}$  измерений в работе не приведено.

При сравнении характеристик Милликэна и Эйринга с характеристиками Госселинга видно, что для получения одного и того же тока ( $10^{-7} \text{ A}$ ) у Милликэна и Эйринга требовалось приложить

к электродам в 6 раз меньшую разность потенциалов, чем у Госслинга. Является порождение, не объясняется ли это менее совершенным вакуумом, где бы было достаточно газа, чтобы увеличить ток. Милликэн считал, что давление у него меньше, чем  $10^{-6}$  мм Hg, так как манометр Мак Леода (до  $10^{-6}$  мм Hg) не давал уже показаний. Как уже было упомянуто, присутствие газа искажает явление не только тем, что дает ионный ток, но и тем, что ионной бомбардировкой вызывает добавочное испускание электронов. Возрастание тока с температурой не может ли быть объяснено выделением газа из электродов и соответственным увеличением ионного тока? К сожалению, Милликэн и Эйринг пользовались проволокой только одного диаметра и поэтому невозможно было отдельно узнать, каким образом зависело возрастание тока от разности потенциалов и от градиента электрического поля на поверхности катода.

На это обстоятельство обратил внимание дель Розарио <sup>4)</sup>. Он производил опыты с проволоками различного диаметра и измерял давление ионизационным манометром типа Дёшмэна. При наилучшем вакууме (у него  $10^{-8}$  мм Hg), при градиенте поля на поверхности катода в  $12 \cdot 10^6$  V/см, он получил ток в  $4 \cdot 10^{-11}$  А, однако, когда он впустил в прибор

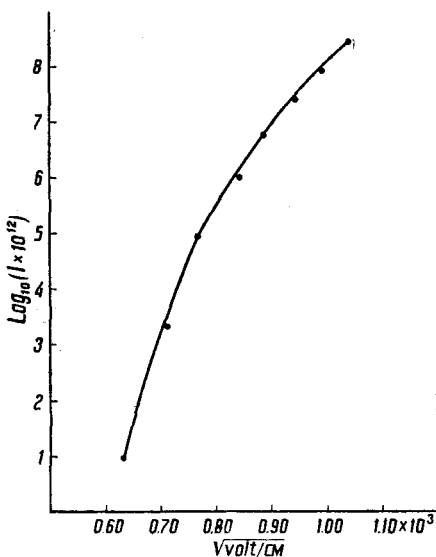


Рис. 6.

небольшое количество воздуха при  $10^{-4}$  мм Hg, он получил кривую обратную и очень похожую на кривые Милликэна и Эйринга.

Беря другой диаметр проволоки (вдвое больший), он заметил появление тока ( $2 \cdot 10^{-11}$  А) не при том же самом градиенте электрического поля, а при том же самом значении разности потенциалов между электродами. Это заставляет предполагать, что и у Госслинга и у Милликэна и Эйринга эффект вырывания электронов был совершенно замаскирован ионным током и ионной бомбардировкой в результате не совсем тщательного обезгаживания электродов, а также и ввиду недостаточного вакуума и присутствия паров ртути, отсутствие которых не может доказать манометр Мак Леода.

<sup>4)</sup> Del Rosario, Journ. of the Franklin Institute, 203, 243, 1927.

На этом основании трудно говорить о несоответствии получившейся у Милликена — Эйринга и у Госслинга температурной зависимости электронного тока с представлениями Шоттки о природе холодного испускания, а тем более о том, что такая температурная зависимость устанавливает неприемлемость теории свободных электронов.

Но кроме того и при действительном отсутствии всякого ионного тока опыт вряд ли может дать истинную зависимость такого электронного испускания в электрическом поле от температуры.

Дело в том, что, как уже было упомянуто, Шоттки из рассмотрения влияния субмикроскопических неровностей поверхности пришел к заключению, что истинное значение градиента электрического поля у поверхности связано с градиентом, вычисленным из предположения о его геометрически правильной форме, соотношением

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{\text{истинное}} = \left(\frac{dV}{dx}\right)^k_{\text{вычисленное}},$$

где  $1 < k < 10$  для оптически полированной поверхности.

Тогда в формуле Шоттки

$$i = A e^{\frac{e^3/2}{kT}} \sqrt{\frac{V}{r \lg \frac{R}{r}}} - \frac{b_k}{kT}$$

показатель степени приобретает вид

$$\frac{b_k - C \sqrt{\left(\frac{V}{r \lg \frac{R}{r}}\right)^k}}{kT}$$

С возрастанием температуры  $T$  в этом выражении возрастает не только показатель степени  $k$  из-за увеличения неровностей, но также и  $r$  — радиус проволоки — вследствие термического расширения. В какой степени увеличение этих факторов будет влиять на изменение всего выражения с температурой — сказать трудно; недостаточное увеличение электронного испускания с температурой эти побочные явления объяснить могут.

Но шероховатости на поверхности могут быть и более значительны. Так Милликеном и Эйрингом было зарегистрировано внезапное возрастание электронного испускания. Возможно, что на поверхности вольфрамовой нити появился бугорок, будучи вырван из соответствующего раскаленного места на аноде. Также и дель Розарио не удалось создать в одном случае на поверхности катода — платинированной катодным распылением кварцевой нити — градиента электрического поля больше чем  $1,1 \cdot 10^6$  В/см, так как вся распыленная платина улетала с нити.

Такое выбрасывание материи электродами в сильном электрическом поле особенно подробно исследуется в очень тщательно выполненной работе Ротера <sup>1)</sup> об электронном испускании.

Прибор этого автора был следующий. Стеклыйный цилиндр разрядной трубки (рис. 7 а) закрывался с одной стороны гофрированной платиновой мембраной в 2,5 см диаметром, в центре которой по обе стороны ее были припаяны два маленьких цилиндра с нарезкой. На цилиндр, направленный внутрь разрядной трубки, навинчивался электрод; другой цилиндр свинчивался с подвижной частью интерферометра Фабри и Перо. Гофрированная мембрана позволяла перемещать этот электрод, передвигая подвижную часть интерферометра с помощью микрометрического винта. Передвижение электрода можно было определять до 0,00001 см и контролировать по перемещению полос равного наклона в свете ртутной линии

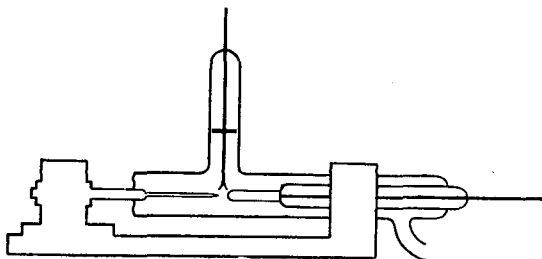


Рис. 7 а.

между двумя зеркалами, никелированными катодным распылением. Другой электрод навинчивался на маленький цилиндр, приваренный к стекляннй трубе, зажатой в неподвижной части интерферометра. Электроды представляли собой стержни толщиной 4 мм из различных металлов, сферические (радиус кривизны 20 мм) или конические, концы которых были оптически точно отполированы.

Ротер пользовался также разрядной трубкой и другого типа (рис. 7 б). Один электрод в виде острия или стержня с закругленным концом опять-таки с помощью гофрированной мембраны мог приближаться или удаляться от другого электрода — платиновой полоски — при перемещении салазочек интерферометра. Платиновая полоска могла передвигаться параллельно самой себе помощью двух других мембран, чтобы против острия можно было помещать свежую поверхность металла, не испорченную выбрасывающимися частицами. Кроме того ее можно было этим всегда держать натянутой после каждого отжигания.

Опытами было установлено, что частицы металла вырываются и из катода и из анода (сферические электроды). На медном аноде получались микроскопические кусочки иридия и на иридиевом катоде более грубые

<sup>1)</sup> Rother, Ann. d. Phys. 81, 317, 1926.



частички меди. И в воздухе, и в вакууме такое выбрасывание частиц металла происходило одинаковым образом. Кристаллическое строение вырванных частиц и совершенно случайное расположение кратеров (места вырванных частиц) указывает на то, что структура поверхности в месте кратера оказывает большое влияние на выбрасывание частиц. Но так как места наибольшего скопления и вырывания частиц зачастую не совпадают с заведомыми неровностями поверхности, то можно думать что частицы выбрасываются выделяющимся газом, да и вообще сам по себе факт выбрасывания материи не должен бы сопровождаться скачком тока, как это имеет место в опыте. Отжигая электроды, Ротер

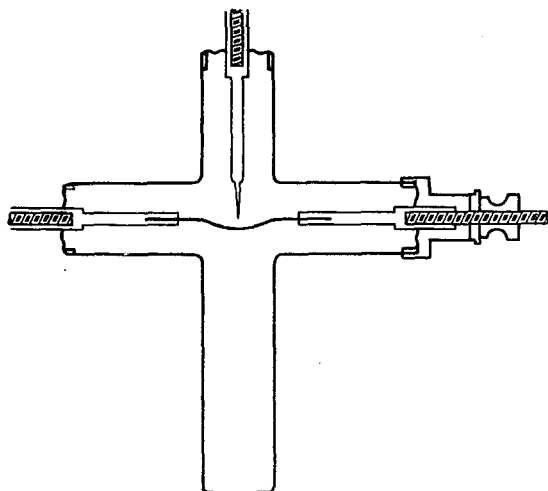


Рис. 7 б.

действительно заметил, что обезгаживание электродов может предотвратить выбрасывание частиц металла с электродов.

Подлирую электроды вторично после отжигания, Ротер получил характеристики, несколько отличающиеся от характеристик Милликэна — Эйринга и Госслинга. Откладывая также по оси абсцисс  $\sqrt{V}$ , а по оси ординат логарифм электронного тока, Ротер (в статье Ротер откладывает ток прямо в зависимости от разности потенциалов) получил кривые слабо выпуклые относительно оси  $\sqrt{V}$ , а не вогнутые, как у Милликэна. На рис. 8 (а) и (б) прицедены таким образом пересчитанные кривые, снятые при различных расстояниях между электродами (указано при каждой кривой). 8а содержит кривые снятые с острем против сферического электрода, 8б — кривые снятые, когда оба электрода сферические. Строя на основании этих результатов кривые равного тока, Ротер получает не прямые, а слабо искривленные линии. Повидному, при больших расстояниях сказывается кривизна электродов. Воз-

возможность получения таких кривых равного тока указывает, что испускание электронов зависит уже не от разности потенциалов между электродами, а от градиента потенциала на поверхности катода, и что Ротеру удалось получить таким образом эффект свободный от налагающегося на него в присутствии газа ионного тока и добавочного испускания электронов от ионной бомбардировки. Форма, которую придавал своим электродам Ротер, не позволяет теоретически рассчитать градиент электрического поля на поверхности катода и вывести уравнение характеристики для этого случая на основе представлений Шоттки.

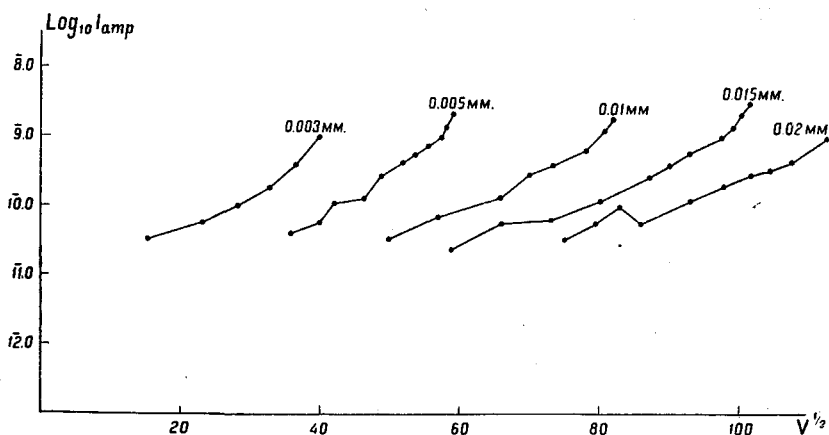


Рис. 8а.

Сомнение дель Розарио <sup>1)</sup> в том, что электронный ток определяется градиентом электрического поля у поверхности катода, высказываемое им и во второй своей статье (см. ниже), вызвало появление ряда работ, защищающих точку зрения Милликэна. Так Пинзоль <sup>2)</sup>, пользуясь установкой аналогичной установке Милликэна и Эйринга, и вакуумом в 10—8 мм Hg, измеряемым ионизационным манометром, подтвердил результаты Милликэна и Эйринга.

Кроме того Милликэн и Лауритсен <sup>3)</sup> нашли, что их результаты, а также результаты Милликэна и Эйринга, удовлетворяют зависимости

$$i = A (T + CE)^2 e^{-\frac{b}{T+CE}}$$

<sup>1)</sup> del Rosario, l. c.

<sup>2)</sup> Piersol, Phys. Rev. 31, 441, 1928.

<sup>3)</sup> Millikan a. Lauritzen, Proc. of the Nat. Ac., Sc. 14, 45, 1928.

где  $E$  — градиент электрического поля на поверхности катода. В эту зависимость хорошо укладываются точки, получаемые авторами при исследовании токов от нити к цилиндру, от точки к плоскости в течение ряда лет.

Выражение Лауритсена при  $T=0$  дает рассматриваемый эффект при  $E=0$  — термоионный эффект, а при  $T$ , сравнимом с  $E$ , — сложный эффект, упоминаемый и в работе Милликена и Эйринга, и, следовательно, приложение внешнего поля эквивалентно возрастанию „температуры“ электронов, возрастанию их энергии движения.

Кроме того, Эйринг, Макеон и Милликен <sup>1)</sup> вслед затем приводят результаты исследования токов от острия к плоскости при различных между ними расстояниях. Рассчитывая электрическое поле между

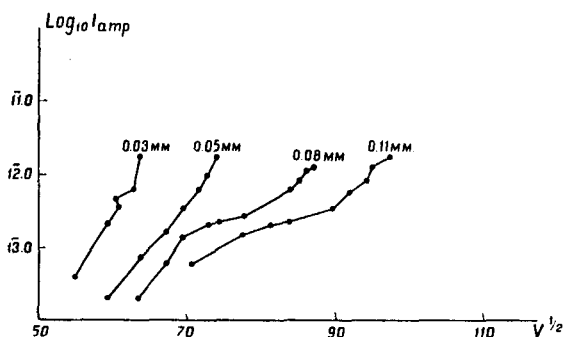


Рис. 8 б.

электродами в предположении, что острие представляет гиперboloид вращения, они могли вычислить приближенное значение градиента поля у поверхности острия. Тогда, откладывая по оси абсцисс  $\frac{1}{E}$ , а по оси ординат  $gi$ , они получали почти совпадающие для различных расстояний между острием и плоскостью прямые линии; откладывая же  $gi$  в зависимости от  $\frac{1}{V}$ , они получали далеко отстоящие одна от другой параллельные прямые.

Между прочим результаты Милликена и Эйринга, также и Госслинга, представленные таким образом, дают также прямые линии.

Следует отметить, что дель Розарио <sup>2)</sup> получает как раз противоположные результаты. Кривые  $g\left(\frac{i}{r}\right) = f(E)$  дают совершенно несовпадающие прямые, а точки кривой  $g\left(\frac{i}{r}\right) = f(V)$  для различных  $r$  ( $r$  — радиус

<sup>1)</sup> Eyring, MacKeown and Millikan, Phys. Rev. 31, 900, 1928.

<sup>2)</sup> del Rosario, Journ. of Franklin Inst. January, 1928.

проволоки катоды, следовательно,  $\frac{i}{r}$  — величина пропорциональная плотности тока) лежат на одной прямой.

С другой стороны Форт<sup>1)</sup> исследовал увеличение тока насыщения, вызываемое сильным электрическим полем. Он подтвердил справедливость теории Шоттки в пределах 1400—2100° K и электрических полях до  $7 \cdot 10^5$  V/cm.

Изложенные здесь экспериментальные исследования показывают, что увеличение тока насыщения, вызываемое внешним электрическим полем, вполне следует теории Шоттки. Далее, опыты Милликена и его со- трудников приводят к зависимости

$$i = A (T + CE)^2 e^{-\frac{b}{T+CE}},$$

неоправдывающуюся при  $T$  сравнимом с  $E$  (Форт).

Характеристики Ротера скорее удовлетворяют зависимости

$$i = Ae^{BE},$$

чем выражению Шоттки, и, наконец, дель Розарио выводит из своих опытов заключение, что электронный ток в большей степени определяется разностью потенциалов между электродами, чем электрическим полем у поверхности катода.

Такое расхождение в результатах отдельных авторов явилось толчком к теоретической разработке этого явления и к появлению более современных теорий его.

Так, Ричардсон<sup>2)</sup> пытался дать теорию холодного испускания, пользуясь методами волновой механики Шредингера. Для плотности электронного тока в зависимости от напряжения электрического поля он получил уравнение

$$I = A \left( \frac{1}{\sqrt{E}} + C \right)^2 e^{-\frac{B}{\sqrt{E}}},$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  — константы, в которые температура явно не входит. Пользуясь для сопоставления результатов своей теории опытными данными Милликена и Эйринга, он замечает небольшое систематическое расхождение с своей теорией. Но результаты Милликена и Эйринга, как уже выше было указано, не могут служить для проверки теории явления. Другую теорию дал Хаустон<sup>3)</sup>. Основываясь на новой элек-

1) Pforte, Z. F. Physik 49, 46, 1928.

2) Richardson, Proc. of the Roy. Soc. 117, 719, 1928.

3) Houston, ZS. f. Phys., 47, 33, 1928.

тронной теории металлов Зоммерфельда <sup>1)</sup>, которая сохраняет классическое представление о свободных электронах, но применяет к ним новую квантовую статистику Ферми—Дирака, он получает следующие формулы для испускания электронов.

Если внешнее поле не вполне компенсирует контактное поле, то плотность электронного тока дается формулой

$$I = \frac{4\pi em}{h^3} \cdot (kT)^2 \cdot e^{-\frac{W_a - W_i}{kT}},$$

где  $W_a$  — контактная работа. Эта зависимость при  $W_i$  — изменении контактной работы, равном нулю — переходит в формулу Дёшмэна.

Когда же внешнее электрическое поле компенсирует контактное поле или же превышает его, то зависимость имеет вид:

$$I = \frac{\pi em}{h^3} \left\{ (W_i - W_a)^2 + \frac{\pi^2}{3} (kT)^2 - (2kT)^2 e^{-\frac{W_i - W_a}{kT}} + \dots \right\}$$

Хаустон приводит в своей работе таблицу значений плотности тока в зависимости от  $(W_a - W_i)$  для различных температур.

Зависимость

$$i = A (T + CE) e^{\frac{b_k}{T + CE}}$$

полученную Милликэном и Лауритсеном экспериментально, вывели теоретически Нордгейм и Фаулер <sup>2)</sup> пользуясь волновой механикой и статистикой Ферми-Дирака. Численное значение постоянных, входящих в их формулу, таково, что заметное испускание получится при электрических полях не сколько больших, чем  $10^7$  В/см. У Милликэна, Эйринга и др. оно начинается раньше — уже при  $10^6$  В/см, у Реттера же оно начинается позже. Однако сравнить результаты теории Хаустона или Нордгейма и Фаулера с экспериментальными данными, как это замечают и сами авторы, в силу вышеуказанных соображений о влиянии шероховатостей на поверхности металла, пока еще нельзя.

<sup>1)</sup> Sommerfeld, l. c.

<sup>2)</sup> Nordheim a. Fowler, Proc. of the Roy. Soc. May. 1923.

## БИБЛИОГРАФИЯ.

**А. С. ЭДДИНГТОН. Звезды и атомы.** Перевод с англ. проф. С. И. Вавилова. Серия „Новейшие течения научной мысли“, 7—8. Гиз, 1928. Стр. 152. Ц. 1 р.

Правильно замечание переводчика, что книга Эддингтона — редкое событие в научно-популярной литературе; она замечательна со многих точек зрения. Представить читателю неспециалисту целый ряд сложнейших, порою довольно технических вопросов физики и астрофизики представить их так, чтобы он читал книгу с ощущением захватывающего интереса, с сознанием какой-то особой близости и важности этих вопросов — такая задача требует мастерства изложения, которое дано немногим. Эддингтон в этой книге раскрывается не как первоклассный теоретик, каким его знает весь ученый мир, но как замечательный стилист совершенно индивидуальный в своей фразе, в своих образах и словах. Как далеко мы ушли от гладкого проповеднически-поучительного тона и стиля популярной литературы прежних лет! У Эддингтона каждая строка, каждый оборот характерны и ярки, подчеркнуты и иногда подчеркнуты чрезмерно, — очевидно с той целью, чтобы держать своего читателя в выином напряжении и возбуждении, чтобы не давать ему опомниться от града неожиданных сравнений и навсегда запоминаемых образов. Объясняя, что такое звездная величина (a rather technical unit, т. е. существенно техническая, а не „практическая“ — как в переводе — единица), Эддингтон говорит (но переводчик пропускает): „Вы должны помнить, что со звездными величинами — то же, что в матче в игре гольф: чем выше номер, тем хуже результат“ (англ. изд. стр. 32) или: „Наша ошибка в том, что говоря о давке в бальных залах звездных недр, мы позабыли, что кринолины теперь не в моде“.

Таких примеров в книге без конца. Повидимому, таков настоящий подход к современному general reader — общему читателю: с ним можно делать, что угодно, только чтобы ему не надоедать. При таком совершенно особом характере книги, как произведении стилистическом и лингвистическом, перевод ее представляет собой, прежде всего, огромный литературный труд; наш переводчик справился с ним, вообще говоря, великолепно, не считая нескольких „не тех слов“ (leakage  $\neq$  диффузии), мелких пропусков и перенятых фраз (стр. 89 русск.: „Я думаю, однако... $\neq$ , англ., стр. 74: „I do not think ...“). Пишущий эти строки брал самые хитрые фразы Эддингтона и доставлял себе удовольствие ждать, как из них вывернется переводчик; во многих случаях выходило решительно хорошо.

Что сказать о содержании? Что останется у *general reader*, — который, по предположению, из этой книги впервые узнает и о звездных величинах, о цефеидах, Алголе, серии Бальмера и т. д. — от чтения «Звезд и атомов» — даже с захватывающим интересом, как я сказал вначале? Что он запомнит об атомах кальция в хромосфере Солнца, „которые обладают замечательным искусством ездить верхом на солнечных лучах“, — о *mass-luminosity relation*; о трудном (и остающемся трудным, несмотря на все „мышеловки“ и „капканы“ автора) коэффициенте непрозрачности звездного материала и о многом другом — вот в чем своеобразный психологический эксперимент. Вероятно, он запомнит очень мало, но у него останется общее впечатление о замечательной науке и замечательных людях которые перекидывают мост от атома к звезде и начинают распутывать, вопросы о строении и сроках жизни безмерно далеких небесных тел.

Если — во всем мире, — он почувствует, что это нужно и важно, что этого нельзя бросать, книга сделает свое дело. Но сколько в каждой странице Эддингтона заложено своеобразного умения, остроумия и яркости в изложении абстрактных теорий, в переложении формул на язык образов и слов, — это поймет только читатель-специалист, давно сроднившийся с теорией эволюции звезд, загадкой „белых карликов“, с парадоксом плотных звезд, подчиняющихся законам идеальных газов, и полемикой Эддингтона и Джинса (в скрытой форме, стр. 120). Ему эта книга даст особенное наслаждение — давно знакомые мелодии с бездной новых модуляций. Между обеими категориями читателей переводчик тоже перебрасывает мост, снабжая свой перевод рядом продуманных и полезных примечаний. Одно замечание по его адресу: его ремарка на стр. 34 воспроизводит знаменитую таблицу светового давления по аргументу массы звезд; но она вычислена Эддингтоном со средним атомным весом 4; с „настоящим“ атомным весом 2,2 она выходит менее внушительной (*rather less impressive*, Eddington, *Intern. Const. of Stars*, p. 18). Еще очень жаль, что примечание автора на стр. 30 в переводе вышло перепутанным (не было ли тут коварной рассыпки шрифта перед машинной?). Английский оригинал украшен изумительными иллюстрациями на меловой бумаге; в русском издании, внедренные в текст, они тоже гораздо *less impressive*. Но, все вместе взятое, — перед нами прекрасная книга и большое обогащение нашей научно-популярной литературы.

*Н. Идельсон.*

**Н. ИДЕЛЬСОН. Уравнительные вычисления по способу наименьших квадратов.** ГИЗ. 1927. стр. 192. Цена 2 р. 40 коп., папка 15 к.

Способ наименьших квадратов является таким всеобщим кумиром и считается такой панацеей<sup>1)</sup>, что почти ежегодно в каждой из крупных

<sup>1)</sup> Заслуженно или незаслуженно — это другой вопрос; см., напр., Б. П. Вейнберг „К методологии осреднения“, Журн. прикл. физики, 4, № 2, 3 — 24, 1927.

научных стран посвящается по несколько новых руководств по применению этого способа. Казалось бы, что ввиду значительного развития методики этих применений и сравнительно медленных дальнейших ее успехов, можно было бы довольствоваться в этом направлении чуть ли не таким стереотипом, как для таблиц логарифмов, но на деле оказывается иное.

Такое стремление к новизне изложения — иногда крайне незначительной — симптом того, что методика обучения способу наименьших квадратов значительно менее разработана, чем методика его применений, — и книга Н. И. Идельсона, получившая недавно премию Главнауки, представляет наглядное доказательство этому. Можно оспаривать, рационально ли начинать изложение „со способа неопределенных множителей, называемого в геодезии методом коррелат“ (первые 54 стр. книга Идельсона), переходить отсюда „к обработке рядов наблюдений одной величины, изучаемой на основе понятий статистических“ (следующие 47 стр.) и затем обращаться „к системам с избыточным числом уравнений“ (56 стр.), решение которых по способу наименьших квадратов считается обычно основным содержанием подобных руководств. Мне лично такое распределение материала, несколько необычное в курсе „Методы наименьших квадратов“, представляется вполне правильным с дидактической точки зрения, но окончательными судьями могут быть лишь потребители — как студенты высших учебных заведений, так и те геодезисты, астрономы, физики, статистики, которые, имея нужду в ознакомлении с этим основным методом уравнивания, изучают эту книгу. Думается, что, может быть, многим из них изложение покажется несколько трудным, но вина в этом случае будет лежать не на том, как я уже указывал, вполне рациональном подходе, какой применил автор, а на самом способе изложения (отчасти, на слого), не всегда отличающемся достаточной простотой, — может быть, из-за слишком ценительного стремления автора к строгости и полноте доказательств всех деталей той чисто практической (курсив, как и далее наши) задачи, какую „прежде всего настоящий курс имеет назначением“<sup>1)</sup>. Совершенно соглашаясь с положением автора, что при этом „ни одна деталь, которая могла бы облегчить эту работу практика, не должна быть опущена“, я все же нахожу, что к числу этих деталей нельзя относить все детали доказательств, наличие которых затрудняет местами усвоение книги.

Автор справедливо считает, что „свести изложение способа наименьших квадратов к нескольким схемам и вычислительным правилам — все-таки значило бы взять вопрос с его узкой стороны. В математическом смысле этот способ приобретает свою полную ценность только после

---

<sup>1)</sup> Автор, сам повидимому этого не замечая, часто отклоняется от такой практической постановки вопросов, отбрасывая, например, при выборе весов (стр. 89), все „вопросы целесообразности, стоящие в стороне от математического исследования“.



появления мемуара П. Л. Чебышева об интерполировании по способу наименьших квадратов, т. е. о построении функции, которая приближалась бы к заданной совокупности ее отдельных значений в наилучшем, с точки зрения способа наименьших квадратов, смысле". И можно вполне согласиться с утверждением автора, что „в последнем отделе книги дано строгое и вместе с тем элементарное изложение этого способа (т. е. метода Чебышева), органически связанное с предыдущими частями курса, причем показано, что все нужное для его применения удобно укладывается в обычные формулы и схемы способа наименьших квадратов". Этот последний отдел, занимающий, несмотря на включение в него и осн в метода корреляции, и применение способа Чебышева к гармоническому анализу — всего 33 стр. (последние 2 стр. посвящены весьма интересному и полезному обзору литературы по способу наименьших квадратов), является украшением книги и, вероятно, после ее появления изложение построения ортогональных полиномов Чебышева станет неременной частью всякого серьезного руководства по применению способа наименьших квадратов.

Переходя теперь к недостаткам книги и не останавливаясь на некоторых мелких дефектах изложения, что вряд ли было бы уместно в журнальной рецензии, отмечу, что основным пробелом ее является сугубая беспринципность, представляющая впрочем неизбежное следствие беспринципности самого принципа наименьших квадратов. Но, называя беспринципность изложения Н. И. Идельсона сугубою, я имею ввиду лишь то, что он, столь щепетильный в вопросах строгого обоснования каждого своего слова, тщательно — умышленно или неумышленно — обходит все вопросы, касающиеся обоснования самого метода наименьших квадратов и особенно границ его применимости, вопросы, являющиеся, пожалуй, не менее важными для практики и для практиков, чем обоснование того или другого вычислительного приема. Чтобы избежать упрека в голословности и познакомить читателей с отношением автора к этим вопросам, приведу фразы, касающиеся обоснования способа наименьших квадратов и фундаментальнейшего вопроса о различии между „случайными“ и „систематическими“ погрешностями (то же можно было бы сделать и для „действительных“ или „истинных“ значений наблюдаемых величин и т. д. — стр. 14 и 54).

„Такая попытка фактически и была сделана Лапласом, к торый имел ввиду обознать всю теорию ошибок и уравнительных вычислений на принципе  $[\lambda]$  — минимум. Однако, по причинам, на которых мы не будем останавливаться, эта идея осталась математически бесплодною» (стр. 18). «Таким образом, наилучшее решение в смысле  $[\varepsilon]$  — минимум» есть в то же время наилучшее решение в смысле «вес неизвестных — минимум» и в этом обстоятельстве заключается обоснование способа наименьших квадратов как общей методы уравнения» (140).

«Мы предполагаем, что все наблюдения произведены с одинаковой точностью и не подвержены так называемым систематическим ошибкам инструментального или личного характера. Опыт показывает,

что благодаря случайным погрешностям (NB: первое упоминание автором этого термина!) наблюдений, данные измерения  $l_1, l_2, \dots, l_n$  будут несколько отличаться друг от друга, колеблясь в ту и другую сторону от некоторого среднего значения. Мы учтем простейшим образом все эти случайные отклонения, если за наилучшее определение измеряемой величины  $x$  на основании данного ряда примем среднее арифметическое из всех полученных  $l_i$  (16—17). „Мы делаем основное предположение, что не случайные погрешности, с которыми сопряжено каждое из наблюдений, группируются по своей величине согласно некоторому вполне определенному закону, общему для всех и всяких рядов наблюдений, если только эти наблюдения не искажены постоянными или систематическими ошибками“ (54). „Если имеется основание утверждать, что все измерения данного ряда свободны от постоянной или систематической, т. е. изменяющейся по определенному, хотя бы и неизвестному закону, погрешности, то разногласия между результатами отдельных наблюдений можно объяснить только влиянием случайных погрешностей“ (70). „Таковы основные формулы теории ошибок. Еще раз обращаем внимание на то, что они вытекают как следствие из самого определения „случайного“ распределения, находящего свое математическое выражение в законе Гаусса. Можно сказать, что теория ошибок, признает за случайные именно те ряды погрешностей, к распределению которых применим закон Гаусса; и если в отношении данного ряда можно установить заметное отклонение его от этого закона, мы не будем уже считать такой ряд свободным от постоянной или систематической погрешности“ (72—73). „Однако можно представить себе случаи, когда любая система поправок дает весьма малое улучшение решения (разрядка автора). Это покажет, что наблюдаемые величины стали неточны и противоречат друг другу, что способ наименьших квадратов не может внести в дело заметного улучшения“ (111).

Позволю себе усумниться в том, что читатель, если он даже найдет и сопоставит все эти „определения“ систематических и случайных погрешностей, поймет, в чем заключается различие между ними, — если даже он согласится «считать обязательным всякий ряд наблюдений исследовать „на нормальное распределение“» (75), — то будет знать, как это сделать. Пользоваться ли для этого хотя бы теми тремя критериями, которые приводит Н. И. Идельсон (64), или же просто сопоставлять наблюдаемое распределение отклонений от среднего с теоретическим, как это делает автор? Если читатель предпочтет второе, ему придется стать в тупик перед вопросом, какое согласие считать „в общем прекрасным“ (61), какое — „удовлетворительным“ (62 и 77 на последней странице все разности одного знака!), какое — „весьма близким“ (96), а какое — „нельзя назвать вполне удовлетворительным“ (127). Не меньше затруднения встретит он и в последнем случае, ибо единственным указанием как быть, будет что в случаях, когда „крайние погрешности не удовлетворяют условиям нормального распределения, ... соответствующие наблюдения целесообразно принимать в расчет с полным весом при обработке ряда“ (76).

Я иточно привел все то, что можно извлечь из разбираемой книги в этом отношении, чтобы показать, какие затруднения встречает желающий сознательно пользоваться способом наименьших квадратов, даже имея под руками такое образцовое его изложение, какое дает книга Идельсона. Вина в этом — не в авторе, а в том, что нет не только руководств, но и монографий (и мало даже отдельных работ), посвященных общим вопросам теории и практики обработки наблюдений, а нужду в них зачастую ощущает болезненно и физик, и статистик, и астроном и биолог, и инженер заводской лаборатории, и геолог-разведчик.

Во всяком случае надо быть признательным и автору, составившему это прекрасное руководство, и Госиздату, очень хорошо напечатавшему и выпустившему по сравнительно недорогой цене эту книгу.

*Б. П. Вейнберг.*



---

Ответственные редакторы: *П. П. Лазарев* и *Э. В. Шпольский*

Главлит А-20818 П, 21, Л. 8, 16<sup>2</sup>/<sub>7</sub> 62 × 94 Гиз, № 26986. Зак. 2074. Тираж 2 000.

---

1-я Образцовая типография Госиздата, Москва, Пятницкая, 71.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА

НА ЖУРНАЛ

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Под ред. П. П. Лазарева и Э. В. Шпольского

**6** КНИГ составляющих в общей сложности около 50 печатных листов. Подписная цена на 1 год с пересылкой **3** руб.

## СОДЕРЖАНИЕ ВЫШЕДШИХ КНИГ:

*Вып. 1.* **К. Матиньон.**—Труды и деятельность Марселена Бертело. **В. Вольтерра.**—Математическая теория борьбы за существование. **Э. Резерфорд.**—Атомные ядра и их превращения. **К. Бонгефер.**—Свойства свободных атомов водорода. **К. Ф. Теодорчик.**—Дальновидение. **Н. А. Шишаков.**—Исчезновение газа при электрическом разряде. **Библиография:** Книги по технике вакуума.

*Вып. 2.* **Р. А. Милликэн и Д. К. Х. Камерон.**—Новое о космических лучах. **А. Ф. Иоффе.**—Электрическая и механическая прочность и молекулярные силы. **Я. И. Френкель.**—Тесрия металлической проводимости. **В. К. Аркадьев.**—Современное состояние вопроса о магнитных спектрах. **П. Н. Беликов.**—Практические применения пьезоэлектрических свойств кристаллов. **Г. Разоренов.**—Экспериментальное исследование распределения скоростей молекул газа. **Библиография.**

*Вып. 3.* **В. Карчагин.**—А. П. Соколов. **В. Гротриан.**—О происхождении спектральных линий туманностей. **Н. Бор.**—Квантовый постулат и новое развитие атомистики. **П. С. Тартаковский.**—Волновые взгляды на природу материи и опыт. **П. Кобеко и И. Курчатов.**—Ионная и смешанная проводимость твердых тел. **В. Анри.**—Строение молекулы метана. **Из текущей литературы. Библиография.**

**ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ:** Главной конторой подписных и периодических изданий Госиздата: Москва, Ильинка, 3, телефон 4-87-19, и в магазинах, киосках и провинциальных отделениях Госиздата; у уполномоченных, снабженных соответствующими удостоверениями, во всех киосках Всесоюзного контрагента печати, а также во всех почтово-телеграфных конторах и у письменцев. Продажа отдельных номеров журнала во всех магазинах и киосках.

Цена 75 коп.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

СЕРИЯ  
**„НОВЕЙШИЕ ТЕЧЕНИЯ НАУЧНОЙ МЫСЛИ“**  
**ТОЛЬКО ЧТО ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:**

ВЫП. 10—11

С. Н. РЖЕВКИН

**СЛУХ И РЕЧЬ**

В СВЕТЕ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Стр. 146.

Цена в папке 1 р. 35 к.

**СОДЕРЖАНИЕ:**

Предисловие. *Гл. I:* Строение слухового аппарата человека.—Пределы слышимости звука. *Гл. II:* Определение чувствительности уха.—Профессиональные и медицинские испытания слуха.—Тонкость слуха. *Гл. III:* Громкость звука.—Закон Вебера-Фехнера.—Эмпирические формулы громкости сложных звуков.—Ионная теория слуха. *Гл. IV:* Восприятие созвучий.—Комбинационные тоны.—Диссонанс и консонанс. *Гл. V:* Резонансная теория слуха.—Ее современное состояние, критика и затруднения. *Гл. VI:* Бинауральный эффект.—Теории, объясняющие восприятие направления слухом.—Практические приложения. *Гл. VII:* Строение голосового аппарата человека.—Его функционирование. *Гл. VIII:* Анализ звуков речи и запись их.—Теория образования гласных.—Анализ певческого голоса.—Аппараты для автоматического анализа звуков. *Гл. IX:* Практические приложения исследований речи в телефонной практике.—Громкая передача речи.—Грамофон и фонограф.—Говорящие машины.

ВЫП. 15

В. Н. КОНДРАТЬЕВ

**ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ**

Стр. 104.

Цена в папке 1 р. 40 к.

**СОДЕРЖАНИЕ:**

Предисловие. *Введение:* Экспериментальные факты, легшие в основу теории Бора.—Теория атома водорода.—Водородообразные атомы.—Тонкая структура термов.—Комбинации термов. *I. Молекулярные спектры:* Ротационные спектры.—Вращательно-колебательные спектры.—Линейчато-полосатые спектры. *II. Энергетические уровни молекул:* Анализ полосатых спектров.—Метод электронного удара.—Тонкая структура молекулярных термов. *III. Основные черты строения молекул:* Электронная теория валентности.—Характер внутримолекулярной связи.—Ионные молекулы. *IV. Диссоциация молекул:* Элементарные процессы.—Теплота диссоциации. *V. Образование молекул:* Образование молекул, как обращение процесса диссоциации.—Активные молекулы.—Искусственная активация.