

УСПЕХИ ^{449.9} ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



ВЫПУСК

3

ТОМ ДЕВЯТЫЙ

1929

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

ГЛАВНАУКА

ГОСИЗДАТ



ПЕРИОДСЕКТОР
ГОСИЗДАТА

Москва,

Ильинка, 3, тел. 4-87-19.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА

на 1929 год

НА ЖУРНАЛ

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Под редакцией

П. П. Лазарева и Э. В. Шпольского

ДЕВЯТЫЙ ГОД ИЗДАНИЯ.

ВЫШЛИ И РАЗОСЛАНЫ ПОДПИСЧИКАМ:

ВЫПУСК I. Р. Милликен и Г. Комерон. Происхождение космических лучей. Гр. Ландсберг. Новое в вопросе о рассеянии света. Я. Г. Дорфман. Проблема сильных магнитных полей и работы П. Л. Капицы. Н. Т. Федоров. Метрика цвета. К. Гиншельвуд. Проблемы передачи энергии в кинетике химических реакций. В. Кэзом. Агрегатные состояния жидкого гелия. **БИБЛИОГРАФИЯ.** 1. С. Н. Ржевкин. Слух и речь в свете современных физических исследований (Н. Андреев). 2. Г. Кёй. Рентгеновские лучи (В. Карчагин). 3. Н. В. Кашин. Лабораторный курс физики (Г. де-Метц). 4. П. П. Лазарев. Современные успехи биологической физики (Б. Ильин). 5. П. П. Лазарев. Гельмгольц (Б. Ильин). 6. П. П. Лазарев. А. Г. Столетов, Н. А. Умов, П. П. Лебедев, Б. Б. Голицын (Б. Ильин).

ВЫПУСК II. А. Я. Хинчин. Учение Мизеса о вероятностях и принципы физической статистики. Ф. Лондон. Теория квантов и химическая связь. И. Бартельс. Высшие слои атмосферы.

ВЫХОДИТ 6 КНИГ В ГОД

ПОДПИСНАЯ

ЦЕНА

НА 1 ГОД 3 РУБ.

Цена отдельного номера — 75 коп.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ: Периодсектором Госиздата, Москва, Ильинка, 3, тел. 4-87-19; Ленинград, пр. 25 Октября, 28, тел. 5-48-05; во всех магазинах и киосках Госиздата; в провинциальных отделениях, филиалах и конторах, у уполномоченных.

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКМЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ¹.*Ричард Тольман, Пасадена.*

1. ВВЕДЕНИЕ.

В трех лекциях, которые я предполагаю прочесть перед вами, я опишу некоторые методы и результаты, добытые с помощью сравнительно молодой науки — так называемой статистической механики — науки трудной и, если угодно, запутанной, но тем не менее являющейся в настоящее время существенной ветвью математической физики.

Если мы имеем дело с какой-либо сложной системой, как это по большей части бывает при изучении химических или биологических процессов, то очень трудно, если не невозможно, экспериментально наблюдать или теоретически предсказать точно во всех деталях поведение всех элементов какой-нибудь данной системы. Даже в том случае, если бы химик мог указать совершенно точно положение, ориентировку и скорость всех молекул и атомов, из которых состояла реагирующая смесь в какой-нибудь определенный момент, и мог бы отдать себе отчет совершенно точно в законах, управляющих их индивидуальным поведением, то сложность вычислений воспрепятствовала бы ему предвидеть даже для доли следующей секунды положения и химические комбинации, образовавшиеся из этих элементов. Если же речь идет о биологе, имеющем дело с несравненно более сложными системами, состоящими не из

¹ Первая из трех лекций, читанных в Франклиновском институте в Филадельфии. Journ. of the Frankl. Inst. 203, 489, 1927.

обособленной реагирующей смеси, а из комбинации реагирующих зон, дополняющих и составляющих одно целое в изучаемом биологическом процессе с взаимной игрой физико-химических процессов, лежащих в его основе, то, конечно, проблема становится совершенно неразрешимой.

Тем не менее, несмотря на невозможность точного наблюдения и предсказания, как химик, так и биолог не испугались трудности задачи. Даже если они и не в состоянии точно предвидеть поведение каждого отдельного элемента¹, то они имеют возможность наблюдать и предсказывать с замечательной уверенностью поведение их систем, взятых в целом (макроповедение). Каждый раз, когда химик касается зажатой спичкой мыльного пузыря, наполненного смесью водорода и кислорода, он получает взрыв. Всякий раз, когда бактериолог нагревает в автоклаве свои стеклянные пластины, он знает, что бактерии будут в нем убиты, и я думаю, что при наступлении всякой войны любой социолог сможет безошибочно предсказать, что богатые люди на этом хорошо заработают, а трудящиеся обнищают. Все вышеупомянутые запутанные явления не лежат по ту сторону области научного закона и предвидения.

Исследовать законы, с помощью которых можно описать макроповедение систем, состоящих из чрезвычайно большого числа молекул, и является главной целью статистической механики. Сущность методов, применяемых этой наукой, состоит в том, что мы заведомо отказываемся от попытки точного предсказания «жизнеописания» каждой отдельной молекулы данной системы, чтобы тем вернее определить с помощью статистических методов, каково будет в среднем поведение очень большого числа систем подобного между собой строения. Введение методов математической статистики также и в область физической химии объясняется, следовательно, теми же причинами, вследствие которых статистика нашла применение в биологических науках. Все чаще и чаще химик вынужден пользоваться

¹ Автор под элементами понимает здесь отдельные атомы, молекулы и электроны.

методами статистической механики, он должен в дальнейшем теоретически развивать эту науку, так как он всегда имеет дело с настолько сложным конгломератом атомов, что другие методы могут оказаться слишком трудными для применения.

2. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОБЫЧНОЙ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ.

Наиболее ясное представление о методах статистической механики мы получим, если сравним ее методы с методами обычной механики, а затем с методами термодинамики. Для конкретной иллюстрации рассмотрим газ, состоящий из большого числа сходных молекул, движущихся во всех направлениях между стенками содержащего их сосуда. Для упрощения предположим, что молекулы являются очень малыми упругими шариками неизменного объема.

Применяя методы обычной механики к такого рода газу, мы должны предполагать известными для какого-нибудь данного момента положения (координаты) и скорости всех молекул. Мы смогли бы тогда предвидеть те столкновения, которые будут иметь место как между самими молекулами, так и между молекулами и стенками сосуда, в котором они содержатся, а применяя законы сохранения энергии и количества движения при расчете этих ударов, мы могли бы предсказать вызванные ими результаты. Таким образом теоретически мы были бы способны духовным оком следовать за дальнейшим поведением газа и предсказать его состояние для всякого мгновения на будущее время. Однако в действительности мы потерялись бы в наших вычислениях даже для ближайшего промежутка в одну тысячную секунды.

Затруднения, возникающие при подобного рода применении методов обычной механики, и заставили ввести в старую кинетическую теорию газов различные упрощающие предположения чрезвычайно искусственного характера, в которых мы теперь не чувствуем необходимости. Так, например, предполагалось, что все молекулы обладают одинаковыми скоростями, но направления их ничем между

собой не связаны, так что тем самым пренебрегали влиянием столкновений между самими молекулами на изменение скорости. С помощью подобного рода упрощений методы обычной механики могли привести к большому числу хотя и приближительных, но чрезвычайно ценных для науки результатов.

Прилагая методы статистической механики для исследования поведения газа в том смысле, как мы это выше постулировали, мы не пробуем изучать поведение единого образчика газа. Вместо этого мы рассуждаем о бесконечно большом количестве или о множестве (ансамбле) образцов газа, молекулы которых находятся во всевозможных положениях и обладают всевозможными скоростями во всех мыслимых направлениях. Даже если мы не в состоянии предвидеть точного поведения какого-нибудь одного образчика газа, тем не менее, как это на первый взгляд ни покажется удивительным, мы можем, прилагая методы механики, получить сведения о статистическом поведении целого множества (ансамбля) и таким образом вывести заключения о возможном поведении единого образчика. Так, например, из всех образцов ансамбля только бесконечно малая дробь их будет обладать скоростями молекул, распределение которых заметно отличается от данного Максвеллом закона распределения, а отсюда мы заключаем, что каждый данный образец газа вероятно подчиняется максвелловскому распределению скоростей и если, по каким-либо условиям, распределение скоростей отдалится от максвелловского, то газ, будучи предоставлен самому себе, будет стремиться к нему, т. е. что максвелловское распределение соответствует устойчивому, стационарному состоянию.

На первый взгляд может показаться удивительным, что указанный метод является таким могущественным. Ведь единственный образчик газа с его очень большим количеством молекул оказался такой сложной системой, что мы совершенно не были в состоянии предсказать его будущего поведения, а перейдя к рассмотрению несравненно более сложной системы, состоящей из бесконечного множества подобных

образцов, мы как будто получаем такие большие возможности предвидения его поведения. Однако этот кажущийся парадокс проистекает из того обстоятельства, что в первом из рассмотренных случаев единичного образца мы пробовали предсказать действительное поведение данного единичного образчика, с помощью же нашего нового метода мы довольствуемся определением статистического поведения ансамбля, а следовательно предвидением вероятного поведения отдельного образчика.

Такое же место занимают статистические методы при решении проблем, стоящих перед биологическими науками. Так, например, данный человек в возрасте между 34 и 35 годами является настолько сложной системой атомов и молекул, что является совершенно невозможным делом предсказать, будет ли данный субъект жив или умрет в следующем году. Несмотря на это, в данной стране мы имеем совершенно правильную статистику числа людей на тысячу умирающих в течение одного года в возрасте между 34 и 35 годами, а исходя из этих данных, мы можем достаточно удовлетворительно предсказать вероятность жизни данного человека в течение года. В этом биологическом случае предсказание основывалось на статистических законах, являющихся результатом наблюдения, в то время как в физико-химических проблемах, представляющих интерес для нашей аудитории, статистические законы получатся как следствия дедукции из законов механики. Тем не менее причина, побуждающая нас апеллировать к статистическим методам, является тождественной в обоих случаях, а именно — это будет сложность систем, затрудняющая применение более прямых методов и способов.

Конечно мы не должны думать, что методы статистической механики могут применяться с пользой исключительно к системам, являющимся слишком сложными для применения методов обычной механики. Также и в случае системы с небольшим числом степеней свободы, подчиняющейся простым уравнениям движения, мы можем мысленно себе представить множество таких систем и обсудить статистическое поведение такого ансамбля, как это было в частности указано

проф. Э. Вильсоном¹. Применение этого способа может принести пользу в том случае, если начальные значения координат и скоростей системы для какого-нибудь данного мгновения нам не известны или не представляют интереса. Но по большей части главной ведущей силой в настоящем развитии статистической механики является возможность ее применения к физико-химическим системам с большим числом степеней свободы, соответствующим большому числу молекул, и руководящей практической целью должно быть достижение возможности освещения законов поведения подобных сложных систем методом, являющимся во многих отношениях лучшим любого другого.

3. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ.

При теоретической обработке процессов, протекающих в сложных физико-химических системах, в предшествующий период развития науки методы термодинамики применялись чаще статистических. Поэтому сравнение этих обоих методов и некоторая оценка их относительных преимуществ являются не лишними интереса.

Если мы, во-первых, сравним обе эти науки с точки зрения фактической несомненности их оснований и строгости их развития, то мы, конечно, должны сказать, что все преимущества находятся на стороне термодинамики.

Вся сумма сведений, даваемых классической термодинамикой, всецело основана на двух постулатах, именуемых первым и вторым началом; другими словами, мы должны рассматривать термодинамику как логическую систему теорем, тем или иным способом получающихся из этих постулатов, в процессе применения их к различным типам физико-химических систем. Сверх того достоверность этих обоих основных законов, ограниченных, правда, макроскопическим поведением физико-химических систем, имеет право считаться совершенно несомненной, так как никогда до

¹) E. B. Wilson. *Annals of Math.* 10, 129, 149, 1909.

сих пор не наблюдалось отклонений от этих законов в макросистемах и вся прошедшая история последовательных успехов термодинамики снабжает нас достаточным количеством доказательств правильности ее отправных точек. Мы должны считать теоремы термодинамики принадлежащими к самым надежным достояниям науки. С другой стороны, если мы обратимся к статистической механике, то мы найдем гораздо менее определенный фундамент и отчасти менее строгое развитие методов, даваемых этой наукой.

Первым предположением, лежащим в основании этой науки, является гипотеза атомистической и молекулярной структуры материи. Эта общая гипотеза в настоящее время не должна больше противостоять нападкам старой школы физико-химиков, руководимой воззрениями Оствальда, состоявшими в том, что ученый должен иметь дело исключительно с явлениями, доступными наблюдению. Однако хотя мы чувствуем справедливость принятия в качестве одного из наших отправных пунктов общей теории атомистического строения, в процессе развития идей статистической механики мы вынуждены прибегать к специальным гипотезам, уточняющим наше представление о природе атомов и молекул, которые в лучшем можно рассматривать как необходимые упрощающие предположения.

Исходящий от гипотезы атомистической структуры материи метод статистической механики заключается в применении законов динамики для определения поведения множества систем, где каждая система, в свою очередь, составлена из атомов и молекул. Во времена Гибса и Больцмана возникало мало сомнений относительно правильности подобного образа действий. Законы динамики, выраженные, например, в форме гамильтоновского принципа, являются, конечно, здоровым и хорошо обоснованным обобщением наблюдений и действительно выполненными опытов над движущимися телами макроскопических размеров, и опасность применения этих законов к изучению молекул в те времена не была еще ясно осознана. Теперь же развитие теории квантов указывает на то, что наиболее удовлетворительная теория атомов

и молекул требует полного пересмотра законов динамики, равно как, может быть, и наших представлений относительно непрерывности пространства и времени. В настоящий момент мы постараемся обойти эту трудность и дадим сначала элементарное изложение так называемой классической статистической механики, основываясь исключительно на законах динамики. Мы можем потом рассматривать полученные подобным образом результаты как предельный случай, имеющий силу, когда высокие частоты периодического движения не включаются в данную задачу, а затем мы вводим, иногда, может быть и произвольно, те изменения, которые являются наиболее подходящими для теории большой группы квантовых явлений.

Затем мы должны упомянуть еще об одном недостатке метода статистической механики с точки зрения требований теоретической строгости. Уже в самом начале мы вынуждены ввести знаменитую эргодическую гипотезу или принцип непрерывности направления. Введение этой гипотезы, конечно, оправдывается правильностью полученных с ее помощью результатов, и доводы, доказывающие пользу ее введения в подходящей измененной форме, покажутся, как я надеюсь, убедительными. Несмотря на это, вышеупомянутая гипотеза до сих пор представляет запутанную проблему при дальнейшем изучении.

Резюмируем наше перечисление недостатков строгости метода статистической механики. Это будет: во-первых, предпосылка самой атомистической гипотезы, — не столько предположение об атомистическом строении материи вообще, сколько специфические предположения об атомных свойствах, делающиеся от времени до времени, при рассмотрении конкретных проблем, во-вторых, приложении законов классической динамики для описания поведения атомистических систем, причем эти законы своеобразно изменяются для необходимого согласования с квантовыми явлениями. и, в-третьих, введение эргодической гипотезы, так как с помощью этой гипотезы целый ряд вопросов статистической механики в применении к физико-химическим системам решается очень просто.

Нужно заметить, что этот недостаток строгости не присущ науке статистической механики *per se*, но он выявляется только, когда мы приходим к действительным применениям при решении задач физики и химии. Тем не менее интересно сравнить методы термодинамики и статистической механики в приложении к реальным физико-химическим системам, и, конечно, поскольку нашей целью является строгость, не может быть и тени сомнения в том, что термодинамика в настоящее время стоит выше. Однако, если мы обратим наше внимание на результаты, которые могут быть получены тем и другим методом, то наши весы целиком склонятся в сторону более молодой науки.

Во-первых, как это было выяснено трудами Больцмана и Гибса, оба закона термодинамики могут сами по себе быть рассматриваемы как следствия принципов статистической механики и истолкованы как неизбежный результат атомистики. Поэтому всевозможные заключения, получающиеся с помощью термодинамики, по меньшей мере, косвенным путем могут быть получены и с помощью статистической механики, хотя их прямой вывод представляет часто преимущества, так как теоремы получают более интимное атомистическое истолкование.

Во-вторых, свойства вещества, выраженные в уравнениях термодинамики, просто являются эмпирическими параметрами, значения которых определяются действительно выполненными измерениями над макроскопическими системами. Между тем в обработке статистической механики физический смысл этих количеств часто выявляется с помощью их атомистической интерпретации. Так, например, при термодинамическом выводе удельные теплоемкости газов и твердых тел, теплоты реакции и константы равновесия входят в уравнения и приведены в связь друг с другом. Но их абсолютные значения остаются неизвестными. При обработке этих проблем статистической механикой численные значения удельных теплоемкостей получаются из рассмотрения числа степеней свободы рассматриваемой системы и степени их возбуждения; значения теплот реакции постепенно были

приведены в связь с уровнями энергии атомов и молекул, определяемыми спектроскопией; наконец абсолютные значения констант равновесия получаются из рассмотрения относительной вероятности различных расположений атомов, образующих молекулы¹.

В-третьих даже в области равновесий, теория которых является специальностью термодинамики, термодинамика должна принять соответственные данному случаю законы, но не имеет возможности их обосновать. Так, в частности, законы газового состояния и уравнения состояния для материи в любой форме являются для термодинамики только эмпирическими фактами, между тем как для статистической механики они или уже выведены или при известных обстоятельствах выводимы с помощью методов, дальнейшее развитие которых мы можем теперь предвидеть.

В-четвертых в случае системы, не находящейся в равновесии, термодинамика может нам только сказать, что природой разрешены такие изменения, которые влекут за собой увеличение энтропии. Термодинамика не в состоянии нас информировать о скорости, с которой будут протекать эти дозволенные изменения состояния, а отсюда явствует, что в действительности термодинамика не дает нам возможности ни предвидеть, ни, следовательно, предсказать то, что на самом деле будет происходить в системе, не находящейся в равновесии. Такие проблемы, как скорости диффузии или испарения, коэффициенты тепло- и электропроводности, коэффициенты передачи импульсов (сил) и коэффициенты тепловых и фотохимических реакций, совершенно недоступны разрешению с помощью термодинамических рассуждений. Однако они доступны обработке с помощью методов статистической механики. Наконец, когда встают перед нами объекты для исследования исключительно атомистического характера, то ясно, что термодинамика совершенно бессильна нам помочь в таких случаях.

¹ Третий закон термодинамики пытается решить эту же задачу об определении абсолютных значений констант равновесия. Как бы то ни было, но правильная формулировка третьего закона включает в себе выводы статистической механики.

Броуновское движение частиц, флуктуации плотности в жидкости, разности в скоростях электронов, вылетающих из накаленной нити, и распределение энергии теплового излучения в зависимости от различных частот, — все эти поставленные нам природой задачи могут быть исследованы с помощью методов статистической механики, но что может предпринять не-атомистическая термодинамика для познания законов, лежащих в основе этих актуальнейших проблем современного естествознания?

Это несколько затянувшееся изложение далеко не исчерпывает чрезвычайно многообразного содержания статистической механики. Тем не менее я попытаюсь дать некоторое понятие о силе этого метода и о сфере его применения. Будущее теоретической химии зависит от дальнейшего расширения области его применения и несомненно, что взаимодействие обеих наук окажет самое благотворное влияние на их дальнейшее развитие.

Мы теперь подготовлены для следования за развитием статистической механики. В течение короткого времени, которым я располагаю, я надеюсь, что смогу набросать, лишь эскиз основных методов статистической механики, затем изложить ряд произвольно выбранных результатов и рассмотреть некоторые важнейшие применения.

4. Ансамбль (множество) и фаза.

Как уже было выяснено, мы будем рассуждать о поведении не обособленной системы, но о поведении множества или ансамбля систем, содержащего громадное количество тождественных систем. Зная поведение этого множества образцов, мы можем затем вывести заключения относительно вероятного поведения каждой системы.

Различные системы, входящие в ансамбль, имеют одинаковую структуру, т. е. состоят из одинакового числа атомов одного или различных видов, заключенных в одинаковые сосуды, но различаются положениями и скоростями составляющих их элементов. По терминологии, введенной

Гибсом, мы должны сказать, что они различаются между собою по фазе.

Если каждая система в ансамбле обладает m обобщенными координатами $Q_1, Q_2 \dots Q_m$ и m соответствующими моментами $P_1, P_2 \dots P_m$, то мгновенная фаза системы может быть определена с помощью мгновенных значений этих m координат и моментов. Так, например, если мы имеем газ, состоящий из N точечных частиц, летящих внутри сосуда, мы можем в качестве m координат принять $3N$ декартовых координат x, y, z каждой частицы и в качестве m моментов — величины, соответствующие $3N$ компонентам линейных количеств движения m_x, m_y и m_z для каждой частицы. Основания для выбора обобщенных координат и количеств движения, а не обычных координат и скоростей, до некоторой степени будут выяснены при дальнейшем изложении.

5. ФАЗОВЫЕ ПРОСТРАНСТВА.

Следить за поведением такой системы, т. е. за изменением ее фазы со временем, чрезвычайно удобно, если представлять себе фазу как положение точки (фазовой точки), в $2m$ -мерном пространстве (пространство фаз), соответствующем $2m$ координатам и моментам, значения которых нам даны. В течение некоторого времени фазовая точка опишет некоторую траекторию в этом $2m$ -мерном пространстве, и можно считать, что фазовые точки всех систем ансамбля опишут сплошные линии в этом пространстве. Такого рода предположение имеет то преимущество, что в нашем распоряжении получается готовый геометрический язык для дискутирования вопроса о поведении данного ансамбля.

Если наша система состоит из молекул, то часто оказывается удобным представлять значения координат и моментов отдельной молекулы в пространстве фаз с меньшим числом измерений, чем это является необходимым для целой системы. Так что фаза отдельной молекулы, имеющей $2n$ координат, и моментов $q_1, q_2 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ может быть пред-

ставлена положением точки в пространстве $2n$ измерений.

Для того чтобы избежать возможности спутать эти два различных „пространства фаз“, иногда удобно пользоваться номенклатурой Эренфеста и называть пространство фаз, употребляющееся для представления целой системы или „газа“, γ -пространством, а пространство фаз для единственной молекулы — μ -пространством. Например, если наша система создана из N одноатомных молекул, то пространство фаз или μ -пространство для каждой отдельной молекулы будет иметь шесть измерений, соответствующих трем координатам и трем моментам, определяющим состояние каждой молекулы, а γ -пространство — $2m = 6N$ измерений. Таким образом, если я располагаю системой осей, то я могу мыслить γ -координату данной молекулы как абсциссу, а соответствующий момент m_x — ординатой. Я могу затем провести ось, перпендикулярную к плоскости чертежа, для нанесения значений y -координат, и в четвертом измерении — ось, перпендикулярную первым трем, для мысленного вычерчивания значений ty , а в таком случае еще две оси в пятом и шестом измерениях для z и m_z . Тот факт, что я не могу строить настоящего шестимерного пространства для составления совокупности значений моей точки, не должен препятствовать применению удобного геометрического языка, представляемого этим мысленным методом.

Покончив с первой молекулой, я могу теперь идти дальше и строить на дальнейших шести осях состояние каждой из оставшихся $N-1$ молекул и так получить $6N$ -мерное пространство фаз или γ -пространство для всего газа. Положение точки в этом последнем γ -пространстве будет, значит, изображать мгновенные положения и моменты для всех молекул газа и так как молекулы летают во всех направлениях и соударяются как друг с другом, так и о стенки, то представляющая состояние газа точка будет двигаться кругом в этом γ -пространстве фаз, описывая траекторию, определяемую законами механики.

6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АНСАМБЛЯ ПО ФАЗАМ.

Если мы теперь возвратимся к рассмотрению нашего ансамбля систем, взятого в целом, то очевидно, что каждая система ансамбля дает нам точку в γ -пространстве. Мы можем в начале распределить эти точки желаемым нам образом и затем следить за их движением, так как они описывают непрерывные линии в этом пространстве. Мы определим плотность распределения ρ для какого-нибудь положения в пространстве фаз как число точек в единице $2m$ -мерного объема, отображающих положения наших систем.

Мы пользуемся различными способами начального распределения точек в пространстве, в зависимости от различных намерений. Три вида распределения, употребляющиеся наиболее часто, суть: канонический ансамбль, введенный Гибсом, которым воспользовались также и другие исследователи

$$\rho = N e^{-\frac{\psi - E}{\theta}} \quad (1)$$

где N есть полное число систем, входящих в ансамбль, E — энергия одной системы, а ψ и θ являются константами, имеющими размерность энергии¹; микроканонический ансамбль, употребляющийся Гибсом, Больцманом и другими учеными:

$$\begin{aligned} \rho &= \text{const} \quad (\text{когда значения энергии лежат между } E \text{ и } E + dE) \\ \rho &= 0 \quad (\text{для других значений энергии}) \end{aligned} \quad (2)$$

и поверхностный ансамбль, которым пользуется Эренфест, где фазовые точки распределены на поверхности в пространстве постоянной энергии с поверхностной плотностью:

$$\sigma = \frac{\text{const}}{\sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_m}\right)^2}} \quad (3)$$

Всеми этими тремя видами распределения можно пользоваться для получения заключений и выводов относительно вероятного поведения единичной системы.

¹ Постоянная θ носит название „модуля“ распределения.

На первый взгляд может показаться, что поверхностный ансамбль является наиболее пригодным методом при нашей работе, так как в этом случае мы предполагаем, что все системы ансамбля обладают той же энергией, что и интересующая нас система.

Однако, с точки зрения математической простоты, распределение на поверхности не так легко рассматривается, как прочие виды распределений, и мы не будем им здесь пользоваться. С разных точек зрения каноническое распределение фаз Гибса является математически наиболее простым и теоретически ясным. Обращаясь к этому распределению для предвидения поведения какой-нибудь единичной системы, мы должны исходить из того положения, что большинство систем ансамбля, очевидно, будет находиться в таком состоянии, при котором их запас энергии без ощутимой погрешности равен среднему значению энергии для всех систем, входящих в рассматриваемый ансамбль, так как флуктуации энергии будут того же порядка, как и возможные колебания, которых мы могли бы ожидать для системы, помещенной в термостат.

Отсюда следует, что любая система из данного ансамбля может быть рассматриваема как образчик единичной системы, предоставленной собственной судьбе. Каноническое распределение фаз имеет, следовательно, очень большое значение, ибо посредством него можно выяснить отношение между статистической механикой и термодинамикой,— тема, к сожалению, лежащая вне поля наших собеседований.

Микроканонического распределения фаз наиболее часто придерживаются при исследованиях, и оно очень сносно удовлетворяет нашей цели. Беря как предел колебаний энергии dE , полагая, что только фазовые точки, удовлетворяющие этому ряду, являются распределенными в γ -пространстве, и уменьшая dE по желанию, мы можем снабдить все системы, в предельном случае, одинаковым количеством энергии без ощутимой погрешности, и, таким образом, мы снова встречаемся с предыдущим выводом, гласившим, что мы имеем право в таком случае рассматривать систему,

выхваченную наугад из этого ансамбля, как образец отдельной системы, предоставленной самой себе с запасом энергии, численная величина которой удовлетворяет вышеуказанной малой сфере колебаний.

7. ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ. ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЯ.

До сих пор мы только говорили о том, как нам теория разрешает в начальный момент разместить точки, характеризующие системы, образующие ансамбли, для того, чтобы получить одно из трех распределений, известных под именем канонического, микроканонического и поверхностного, но мы все еще ничего не сказали о поведении этих точек в последующем. Очевидно, что мы должны, по крайней мере, знать, какой окажется плотность распределения ρ , для того, чтобы воспользоваться представлением об ансамбле при выводе заключений. Исследование этой значительной проблемы возможно благодаря тому, что движение точек в пространстве фаз, конечно, непосредственно связано с движением индивидуальной системы ансамбля, а последовательность этого движения управляется законами механики. Эта задача об изменении плотности распределения может быть рассматриваема при каком-нибудь любом начальном распределении точек, и ее решение известно под названием теоремы Лиувилля. Для нашей цели нам будет нужно рассмотреть только один специальный простой случай теоремы Лиувилля, а именно мы будем рассуждать об ансамбле, если начальное распределение точек будет равномерно плотным во всем пространстве фаз.

Для того чтобы выяснить содержание этой теоремы, представим себе мысленно некий кубический элемент в рассматриваемом нами пространстве фаз $dQ_1 dQ_2 \dots dQ_m dP_1 \dots dP_m$ и обратим наше внимание на пару противоположащих поверхностей, перпендикулярных оси Q_1 . Площадь каждой из этих поверхностей, находящихся на расстоянии dQ_1 друг от друга, очевидно, будет равна выражению $dQ_2 \dots dP_m$. Следовательно число точек, входящих в каждую секунду через первую из

вышеуказанных поверхностей, находящуюся у Q_1 , очевидно, может выразиться следующим образом:

$$\rho \frac{dQ_1}{dt} dQ_2 \dots dP_m.$$

А для числа точек, оставляющих противоположную поверхность при $Q_1 + dQ_1$, будем иметь:

$$\rho \left(\frac{dQ_1}{dt} + \frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{\partial Q_1}{\partial t} dQ_1 \right) dQ_2 \dots dP_m.$$

Вычитая второе выражение из первого, мы получаем как прирост числа точек в одну секунду внутри кубического элемента

$$-\rho \left(\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} \right) (dQ_1 dQ_2 \dots dP_m).$$

Мы имеем право теперь, отправляясь из подобных же рассуждений, получить аналогичный результат для другой пары параллельных поверхностей, и, складывая отдельные результаты, мы получим для полного изменения число точек в одну секунду

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & -\rho \left(\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} + \dots + \frac{\partial}{\partial Q_m} \cdot \frac{dQ_m}{dt} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{dP_1}{dt} + \dots + \frac{\partial}{\partial P_m} \cdot \frac{dP_m}{dt} \right) (dQ_1 \dots dP_m) \end{aligned}$$

или, разделив на объем элемента $dQ_1 \dots dP_m$, мы можем написать для величины изменения плотности внутри рассматриваемого нами элемента

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} = & -\rho \left(\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} + \dots + \frac{\partial}{\partial Q_m} \cdot \frac{dQ_m}{dt} + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{dP_1}{dt} + \dots + \frac{\partial}{\partial P_m} \cdot \frac{dP_m}{dt} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Но значения $\frac{dQ_i}{dt}$, $\frac{dP_i}{dt}$ и т. д. нам известны из уравнений движения, каковые для какой-нибудь динамической системы могут быть написаны в гамильтоновской форме

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i}; \quad \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \quad (5)$$

где H есть энергия системы, выраженная как функция координат и моментов. Отсюда мы имеем:

$$\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} = \frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial P_1} \quad (6)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{dP_1}{dt} = - \frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial Q_1}$$

И так как результат не зависит от порядка дифференцирования, то мы видим, что в уравнении (4) члены в скобках попарно уничтожаются и мы получаем:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (7)$$

Этот результат иногда и называют теоремой Лиувилля или принципом сохранения плотности в фазе.

Другими словами, если мы начинаем с наших символических точек, равномерно распределенных в пространстве фаз, то они будут перманентно оставаться при этом равномерном распределении. Кроме того, так как данная система не может изменить запаса своей энергии в результате только своего движения, то очевидно, что плотность распределения остается неизменяемой с течением времени и в том случае, когда фазовые точки распределены в какой-нибудь функциональной зависимости от энергии, но равномерно в каждой области между пределами E , $E + dE$. Так что мы можем писать

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

всякий раз, как распределение является только функцией энергии системы.

Такие ансамбли, в которых плотность распределения не изменяется со временем, обозначаются как находящиеся в статистическом равновесии. Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что каноническое и микро-

каноническое распределения, упомянутые выше, очевидно, дают ансамбли, находящиеся в статистическом равновесии, и также можно показать, что поверхностное распределение равным образом будет в статистическом равновесии.

Возможность получения вышеозначенного результата зависит от нашего выбора обобщенных координат и моментов в качестве $2m$ осей для нашего пространства фаз. Если бы мы задумали расположить наши точки в пространстве фаз, оси которого изображали бы координаты и скорости, то, вообще говоря, мы не были бы способны закончить наше исследование таким простым результатом, так как мы не имели бы права написать упрощения, вытекающие из введения уравнений (5), зависящих от употребления уравнений движения в гамильтоновской форме, включающей в себе обобщенные моменты.

Это обстоятельство и является причиной, обуславливающей важность уравнений движения в канонической гамильтоновской форме для статистической механики и объясняющей, почему в трудах по статистической механике пользуются практически моментами предпочтительно перед скоростями. Мы обязаны Больцману выяснением всей важности умения обходиться с выражениями для моментов при обсуждении вопросов статистической механики.

8. Приложения к молекулярным системам.

Вышеупомянутый простой результат дает нам запас почти всех предпосылок, необходимых для употребления методов статистической механики, и мы теперь подготовлены к обсуждению поведения действительно существующих систем молекул.

Предположим, что мы рассматриваем систему молекул, заключенных в соответствующий сосуд; запас энергии этой системы мы обозначим буквою E . В общем эта энергия и компоненты линейных и угловых моментов системы, взятой целиком, каковы мы будем считать равными нулю, будут единственными динамическими количествами, относительно которых мы можем определенно говорить, так как движения

индивидуальных частиц слишком сложны для того, чтобы мы могли следить за ними¹. Следовательно, так как мы не знаем точно молекулярной конфигурации и скоростей нашей системы, то мы должны рассмотреть все возможные фазы, в которых может пребывать данная система, обладающая известным запасом энергии E , и чтобы выполнить это, мы имеем право обратиться за помощью к микроканоническому ансамблю систем, сходных с системой нас интересующей, с характеризующими их точками, равномерно распределенными повсюду внутри оболочки, ограниченной поверхностями, определяемыми в пространстве $2m$ измерений величинами энергии E и $E + \Delta E$.

9. Введение эргодической гипотезы (Ergodenhypothese).

До сих пор мы не вводили какой-либо гипотезы, за исключением того, что система повинуетя законам динамики в канонической форме. Для того, чтобы идти дальше, мы обязаны ввести предположение, заключающееся в том, что таковой микроканонический ансамбль систем, обладающих энергиями, величина которых находится в пределах между E и $E + \Delta E$, дает истинное представление относительно различных фаз, которые может проходить с течением времени отдельная система с запасом энергии, заключающимся между E и $E + \Delta E$. Для того чтобы формулировать эту гипотезу более специальным образом, мы должны принять, что результаты, добытые из множества систем, выбранных наугад из ансамбля, будут практически такими же, как в том случае, когда мы будем рассматривать данную систему в моменты, выбранные совершенно произвольным образом.

Некое эмпирическое оправдание для принятия такого рода гипотезы мы получаем, исходя из того обстоятельства,

¹ Тот факт, что эти движения находятся вне области наших методов наблюдения, имеет второстепенное значение. Статистический метод был бы также необходим при исследовании систем одинаковой сложности и в том случае, если бы составляющие эти системы частицы могли быть легко наблюдаемы.

что многие развивающиеся на этой основе заключения действительно нашли свое подтверждение в опыте.

Теоретическое обоснование этой гипотезы является более трудным и менее определенным делом, несмотря на ее правдоподобность. На первом месте следует заметить, что состояние равномерной плотности при микроканоническом распределении фаз, обеспеченное уравнением (7), означает, что точки, изображающие состояние систем, не будут обладать тенденцией сгущаться хоть сколько-нибудь в особых областях пространства фаз. Если бы такого рода скопление имело место, то точка, представляющая одну из данных систем, могла бы очутиться, во всяком случае, в какой-нибудь момент с большей степенью вероятности в подобной области сгущения, чем где-нибудь в другом месте пространства фаз. При отсутствии такого рода сгущения мы можем определенно утверждать, что заданная система, взятая в выбранный наугад момент, имеет равные шансы находиться в любом из различных микроскопических состояний, через которое она действительно проходит в течение своего бытия.

Это совершенно законное заключение, конечно, не тождественно с утверждением, что система имеет одинаковые шансы находиться во всяком микроскопическом состоянии, находящемся в пространстве фаз, определяемом пределами E и $E + dE$, так как данная система, даже при рассмотрении ее полной истории, может не быть способной простирать свою траекторию через всю область, заключающуюся между энергиями E и $E + dE$. Принять эту гипотезу об „эргодических системах“, как она была названа Больцманом, или „принцип непрерывности траектории“, как его обозначил Максвелл, значит явно принять, что система, состоящая из молекул, фактически должна пройти через все микроскопические состояния, согласованные с содержащейся в ней энергией, прежде, чем она полностью завершит свой цикл движений. Если эта гипотеза верна, то результаты выборки наугад образчиков из микроканонического ансамбля должны быть абсолютно тождественными с результатами, получаемыми при рассмотрении данной системы в моменты

времени, взятые совершенно произвольно, а отсюда следует обоснование наших дальнейших рассуждений, к которым мы и переходим.

Как бы то ни было, но нужно признаться, что „эргодическая“ гипотеза в своей наиболее несложной форме мало правдоподобна. Правда замкнутые орбиты в астрономии сделали для нас привычной возможностью бесконечно большого числа замкнутых орбит для данной динамической системы, причем все они обладают одинаковым запасом энергии. Однако, мы не можем указать ни одного примера динамической системы, обладающей более, чем одной степенью свободы, где бы система при своем движении проходила бы через все возможные фазы, находящиеся в соответствии с содержащейся в ней энергией. Кажется очевидным, что мы должны отвергнуть эргодическую гипотезу в ее элементарной форме как недостаточно правдоподобную и исследовать другие подобные предположения, которыми мы могли бы руководствоваться, чтобы добиться равноценных результатов. Мы можем рассмотреть три добавочных, сравнительно простых возможности:

а) Можно предположить, что для молекулярной системы, содержащей в себе данное количество энергии, имеется известное число возможных замкнутых путей, но что один из них бесконечно длиннее, чем все остальные, взятые вместе, так что мы можем пренебречь возможностью пребывания системы на любой траектории, кроме самой длинной, и микроскопические состояния, соответствующие этой траектории, будут включать в себе практически все микроскопические состояния в области между E и $E + \Delta E$.

Такого рода возможность, кажется, впервые была высказана Джинсом, но мы должны отказаться от этого предположения, так как по существу оно является не более правдоподобным, чем присвоение системе только единственной замкнутой траектории.

б) Другая возможность состоит в том, что при данном запасе энергии, заключающейся в системе молекул, движение может происходить по какой-нибудь одной из многочисленных замкнутых траекторий, но система не может сама по себе

перейти с одной из этих замкнутых траекторий на другую. Тем не менее она может быть случайно переведена из одной траектории на другую под воздействием внешних причин таким образом, что получается одинаковая вероятность для существования всякого микроскопического состояния, принадлежащего к любой системе соответственного микроканонического ансамбля. Эта точка зрения также была высказана Джинсом, который, развив ее более подробно, показал вероятность того, что одна из молекул может являться внешней пертурбационной причиной, действующей на систему, которую в таком случае нужно рассматривать состоящей из всех прочих существующих молекул. Действительно, такого рода предположение приводит к желаемым результатам.

с) Третья возможность, которая кажется мне наиболее удовлетворительной и наиболее способствующей осуществлению поставленной нами цели, заключается в том, что мы соглашаемся с фактом существования в действительности более одной замкнутой траектории для движения системы молекул, заключающей в себе данное количество энергии, — может быть даже и большого числа таких траекторий. Вдоль каждой из замкнутых траекторий мы имеем последовательность микроскопических состояний, через которые должна пройти система, прежде чем она вернется к исходной точке: этот процесс совершенно неизбежен, так как мы должны взять области $dQ_1 \dots dP_m$, определяющие различные состояния, хотя и очень малых размеров, но, несмотря на это, конечные, что исключает возможность бесконечно большого числа возможных состояний.

Перейдем теперь к обсуждению движения данной системы, предоставленной своей собственной судьбе. Точка, ее символизирующая, будет двигаться по одной из возможных траекторий, соответствующих энергии, заключающейся в данной системе. Мы не можем указать точно — по какой траектории, но, как мы выше указали, мы имеем право сказать, что в любой момент, взятый совершенно произвольно, она имеет равные шансы пребывать в любой

из микроскопических состояний, расположенных вдоль этой траектории.

Рассуждая таким образом, мы пока не приняли какой-либо гипотезы. Теперь мы примем во внимание возможный характер различных замкнутых траекторий. Очевидно, что для реально существующей системы, состоящей из большого числа молекул, большая часть этих замкнутых траекторий будет чрезвычайно протяженной. Предположим, например, что мы имеем дело с газом, состоящим из большого числа молекул, летающих взад и вперед, между стенками заключающего их сосуда. Если бы даже молекулы сталкивались исключительно с этими стенками и совершенно не сталкивались между собою, то совершенно очевидно, что в этом случае протекло бы чрезвычайно много времени, прежде чем мы могли бы снова найти каждую индивидуальную молекулу в ее исходном положении, а если мы примем во внимание также и столкновения, имеющие место и между самими молекулами, то этот период удлинится в громадной степени. Отсюда явствует, что громадное большинство траекторий будет состоять из чрезвычайно большого числа микроскопических состояний из расположенных во всем слое между энергиями E и $E + \Delta E$.

Таким образом мы в итоге застаем множество состояний и, следовательно, имеем право предполагать, что микроскопические состояния, расположенные вдоль специальной замкнутой траектории, по которой интересующая нас система движется, представляют полный набор всех различных видов состояний, имеющихсся во всей области пространства фаз между пределами E и $E + \Delta E$. Если мы согласимся с этой предпосылкой, то любая значительная совокупность образчиков, выбранных наугад из микроканонического ансамбля между E и $E + \Delta E$, будет иметь практически те же свойства, что и совокупность, добытая нами при наблюдении данной системы в произвольно выбранные моменты; использование микроканонического ансамбля как дающего совершенно точное изображение последовательности состояний, проходящих во времени одной системой, таким образом, является оправданным.

Таким образом, например, в случае газа является возможным показать, что громадное большинство всех состояний соответствующего микроканонического ансамбля будет обладать распределением скоростей молекул, не отличающимся заметным образом от максвелловского закона. Отсюда мы утвердимся в убеждении, что это будет, вероятно, справедливо для чрезвычайно большого числа состояний, лежащих вдоль индивидуальной траектории, на которой находится данный образчик газа.

Мы можем поэтому принять, что микроканонический ансамбль дает возможность получить правильное изображение последовательных состояний действительно существующей молекулярной системы.

Я надеюсь, что данное здесь описание отпратного положения в исследованиях статистической механики не представляется вам слишком запутанным или заключающим в себе излишние технические подробности. Применение пространства измерений больше трех, фактически пространства $6N$ измерений, где N является числом триллионного порядка, для построения положения точки, кажется, на первый взгляд, чрезвычайно ужасающим. Тем не менее это понятие вводится исключительно для получения возможности пользоваться известным всем языком геометрии, дающим возможность стенографически излагать аналитические выкладки, и, как было с самого начала указано Гибсом, этими результатами можно пользоваться, хотя они и выражены на языке, чуждом анализу в тесном смысле этого слова. Я ощущаю уверенность в том, что во всяком случае вы ухватили главную сущность этого метода. Единая система, состоящая из многочисленных атомов и молекул, является настолько сложной, что мы не можем надеяться на то, что окажемся в состоянии понять или описать ее поведение во всех деталях.

Отсюда явствует, что мы должны изменить метод наших размышлений и рассматривать множество систем, построенных совершенно сходно с интересующей нас системой, но молекулы коих расположены всевозможным образом, конечно, в согласии с энергией системы. При изучении

статистического поведения такого рода ансамбля мы можем делать предсказания относительно вероятного поведения единичной системы. Вы непосредственно можете усмотреть, что подобный прием является могущественным методом исследования этого очень трудного участка науки. Будущее развитие, главным образом, теоретической химии, а также большей части теоретической физики, я уверен, теснейшим образом зависит от удачного пользования методами статистической механики.

О ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ.

П. И. Лукирский, Ленинград.

При падении лучистой энергии (оптические лучи, рентгеновы лучи и γ -лучи радиоактивных тел) на какое-либо тело наблюдается ряд явлений. Если мы возьмем пучок рентгеновых лучей, то при прохождении его через тело будет в общем случае происходить следующее:

1. Часть падающих на тело квантов $h\nu_0$ при взаимодействии с каким-либо атомным электроном будет выбрасывать этот электрон за пределы атома. При этом вся энергия кванта $h\nu_0$ будет целиком затрачена на работу удаления P электрона из пределов атома и на сообщение ему соответствующей кинетической энергии (фотоэлектрический эффект).

2. Берген Дэвисом недавно наблюдено в области рентгеновых лучей явление, аналогичное явлению Рамана. При освещении графита $K\alpha$ -линией молибдена Берген Дэвис¹ показал, что энергия падающего кванта, затрачиваясь целиком, может идти на работу удаления электрона из атома, причем, однако, избыток энергии не сообщается электрону в виде кинетической энергии, как это было в случае фотоэффекта, а излучается в виде нового кванта с частотой, определяемой из очевидного равенства

$$h\nu' = h\nu_0 - P.$$

В обоих указанных случаях энергия падающего кванта тратится целиком. В результате обоих этих явлений внутри

¹ B. Davis, Phys. Rev., Sept. 19 .

атома остается свободная электронная орбита. При ее заполнении каким-либо электроном будут излучаться частоты, характерные для данного тела (явление флюоресценции в рентгеновых лучах).

3. При действии кванта на какой-либо слабо связанный электрон (P мало по сравнению с $h\nu_0$) часть энергии кванта сообщается электрону в виде кинетической энергии, другая же часть излучается в виде кванта $h\nu'$. Как энергия нового кванта, так и энергия E_p электрона определяются законом сохранения энергии и законом сохранения количества движения. При этом явлении, известном под именем эффекта Комптона, частота нового рассеянного кванта зависит от угла его рассеяния. Соответственным образом изменяется и энергия электрона отдачи.

4. Помимо лучей флюоресценции и лучей, рассеянных при эффекте Комптона, наблюдается и так называемое „классическое рассеяние“ лучей атомами тела. При классическом рассеянии рассеянные лучи имеют ту же частоту, что и падающие лучи. В случае флюоресценции мы получаем лучи, характерные для атомов освещаемого тела, при эффекте же Комптона — лучи меньшей частоты и притом различной при разных углах. Другим наиболее существенным отличием классического рассеяния является то, что фазы лучей, рассеянных разными атомами, связаны друг с другом. Это свойство проявляется, например, в явлении диффракции рентгеновых лучей. Связь между фазами в случае двух других излучений тела отсутствует. При падении на тело γ -лучей наблюдаются те же явления. При падении же оптических длин волн помимо удаления электрона за пределы атома энергия квантов может целиком тратиться на возбуждение атома или молекулы за счет перевода электрона на более высокий энергетический уровень или за счет изменения в молекуле ее колебательной энергии. В последнем случае иногда затрачивается на этот процесс только часть энергии кванта, остальная же часть излучается в виде нового кванта (эффект Рамана).

Возбужденный оптически атом при возвращении в прежнее состояние либо испустит характерный для данной ча-

стицы свет (флюоресценция), либо при столкновении с соседними частицами превратит потенциальную энергию возбуждения в тепловую энергию тела (удары второго рода).

Таковы в самых общих чертах основные процессы, наблюдающиеся в теле при действии квантов лучистой энергии.

Прежде чем перейти к подробному рассмотрению одного из этих процессов, выясним, при каких условиях наблюдаются те или иные явления и как изменяется их вероятность с частотой падающего кванта.

Явление классического рассеяния наблюдается, повидимому, при всех длинах волн, так как явление диффракции от кристаллической решетки наблюдается не только для жестких рентгеновых лучей, но и для γ -лучей радиоактивных тел; однако можно думать, что по мере увеличения частоты γ падающих лучей вероятность этого явления, вообще говоря, убывает.

Явление Комптона наблюдается при больших частотах на слабо связанных электронах, и его вероятность растет по мере увеличения отношения $\frac{h\nu_0}{P}$.

Для эффекта Рамана эту зависимость трудно установить, пока даже качественно, так как имеется очень небольшое число данных. В случае фотоэлектрического эффекта эта зависимость, наоборот, выяснена очень подробно. Когда энергия падающего кванта равна или немного больше работы P против сил связи электрона, то вероятность эффекта наибольшая. По мере уменьшения длины волны кванта вероятность убывает, примерно пропорционально кубу длины волны. Эти данные мы имеем из изучения кривых „истинного“ поглощения для рентгеновых лучей. Рассматривая в дальнейшем различные случаи фотоэффекта, мы попутно выясним все основные характерные особенности этого явления.

ФОТОЭФФЕКТ В РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧАХ И γ -ЛУЧАХ.

При освещении вещества рентгеновыми лучами и γ -лучами радиоактивных тел наблюдается явление фотоэффекта,

причем скорости фотоэлектронов определяются соотношением Эйнштейна

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - P_1 - P_2, \quad (1)$$

где $\frac{1}{2}mv^2$ — кинетическая энергия вырванного из тела электрона, P_1 — работа удаления электрона из атома, а P_2 — работа прохождения электроном поверхностного слоя тела. Последняя величина в случае рентгеновых лучей и γ -лучей не играет существенной роли, так как она мала (порядка нескольких эквивалентных вольт) по сравнению с энергией кванта (от 10^4 до 10^6 вольт). Наоборот при фотоэффекте от видимого света, как мы увидим ниже, она играет существенную роль.

Однако нужно указать, что только в случае фотоэффекта в газах (например при наблюдениях камерой Вильсона) скорости всех фотоэлектронов удовлетворяют равенству (1); в тех же случаях, когда мы наблюдаем фотоэффект твердых или жидких тел, только максимальная скорость наблюдаемых электронов равна указанной величине, так как, двигаясь изнутри тела наружу, электроны различно растрачивают свою энергию и выходят со всевозможными скоростями — от максимальной до нулевой.

Справедливость указанного соотношения для рентгеновых лучей подтверждена работами Де Бройля, Уиддингтона (Whiddington) и Робинсона (Robinson), которые исследовали скорости фотоэлектронов по их отклонению в магнитном поле. Если осветить какое-либо тело монохроматическими рентгеновыми лучами частоты ν , то максимальные скорости фотоэлектронов будут равны

$$h\nu - P_0$$

где P_0 — энергия удаления электрона с K , L_1 , L_2 , L_3 и т. д. уровней атомов, входящих в состав нашего тела, т. е. величина так называемого спектрального термина K_0 , L_0 , M_0 и т. д.

Кроме таких скоростей указанные авторы нашли скорости электронов, соответствующие собственным частотам

тела; так при освещении тела частотой ν оно само испускает линии флюоресценции, которые, падая на атомы, могут точно так же вырывать электроны.

Аналогичные исследования для γ -лучей были произведены Эллисом (Ellis), Мейтнер (Meitner) и позднее Тибо (Tibaix), причем γ -лучами освещались различные тела как радиоактивные, так и не радиоактивные. Эти работы показали, что так называемые линейчатые β -спектры, которые обычно наблюдаются в β -излучении радиоактивных тел, — вторичного происхождения. Они являются электронами, сорванными с K , L , M и т. п. уровней радиоактивных тел γ -лучами, идущими из атомных ядер. Помимо этих γ -лучей, обладающих вполне определенными скоростями, имеет место сплошной непрерывный β -спектр. Как показали работы Герней (Gurney), этот сплошной спектр вызван первичными β -лучами, вылетающими самопроизвольно из ядер радиоактивных тел и обуславливающими таким образом явление изотопии.

Помимо метода магнитного отклонения фотоэффект в рентгеновых и γ -лучах может быть исследован при помощи камеры Вильсона. В этом случае можно наблюдать отдельные фотоэлектроны, благодаря капелькам тумана, оседающим на тех ионах, которые создают эти фотоэлектроны на своем пути в газе. По общей длине пути фотоэлектрона можно судить об его энергии, так как длина пути пропорциональна при данном давлении газа квадрату энергии электрона (закон Уиддингтона). Таким образом изучался фотоэффект и эффект Комптона в целом ряде случаев.

Остановимся несколько подробнее на работах Ожэ (Auger). Последний для исследования фотоэффекта в камере Вильсона наполнял ее водородом, к которому было примешано малое количество какого-либо благородного газа (аргон, ксенон и т. д.). В этом случае фотоэффект главным образом будет происходить на атомах аргона, так как энергия падающих рентгеновых лучей гораздо ближе по своей величине к энергии электронных уровней в аргоне, нежели в водороде (см. выше — вероятность фотоэффекта). Но вырванные из аргона электроны будут двигаться в камере,

наполненной почти чистым водородом, следовательно они будут при данной скорости проходить пути значительно более длинные, нежели в случае воздуха (пробег электронов меняется обратно пропорционально атомному номеру газа). Это увеличивает точность измерения длины пути электронов, по которой, как указано выше, можно найти их энергию. Работы Ожэ показали, что очень часто можно наблюдать ряд электронных путей из одного атома аргона; иногда — два; иногда — четыре, из которых два самых коротких имеют одинаковую длину. Для объяснения этого Ожэ предложил следующую схему. Квант рентгеновых лучей, поглощаясь, вырывает электрон с K -уровня аргона. Энергия этого электрона будет $E_1 = h\nu - K_p$, где K_p — работа удаления с уровня, иначе говоря, величина K -терма. На оставшееся место в K -оболочке переходит один из L -электронов, при этом атом испускает линию $K\alpha$ с частотой ν_α , определяемой из равенства $h\nu_\alpha = K_p - L_p$. Этот квант, поглощаясь в том же атоме, срывает электрон с L группы. Энергия E_2 этого электрона будет, очевидно, равна

$$E_2 = h\nu_\alpha - L_p = K_p - 2L_p.$$

После этого в нашем атоме остаются два незаполненных места в L -оболочке. На их место перейдут два электрона из M -оболочки, при этом будут испущены два кванта частоты ν_2 (L_α линия спектра), которая, очевидно, определится равенством $h\nu_2 = L_p - M_p$. Эти два кванта, поглощаясь опять-таки в том же атоме, сорвут два электрона с M -оболочки атома. Оба они будут обладать одинаковыми энергиями E_3 , равными

$$E_3 = h\nu_2 - M_p.$$

Измерения над длиною получающихся путей подтвердили эту картину.

Эта работа дает нам наглядную картину энергетических уровней в атоме и подтверждает схему Бора, по которой испускание спектральной линии мы представляем себе как результат перехода атома из одного энергетического состояния в другое. Вместе с тем любопытно отметить, на основании работы Ожэ, что вероятность поглощения испускае-

мого атомом кванта в том же самом атоме очень велика; она, примерно, равна $\frac{1}{5}$. Конечно, этот факт никак не может быть связан с представлением о сферической волне, распространяющейся во все стороны. Аналогичное явление наблюдалось Эллисом и при поглощении γ -лучей. Помимо указанных методов для исследования фотоэффекта в области мягких рентгеновых лучей автором был применен метод задерживающего электрического поля в сферическом конденсаторе (описание метода см. ниже). Определяя энергии фотоэлектронов, вырываемых из цинка, автор по их энергии нашел (см. уравн. 1) ряд длин волн рентгеновых лучей, лежащих в тогда (1924 г.) не исследованной области, в том числе и длину волны $K\alpha$ углерода. В настоящее время эта область исследована кристаллами с большими постоянными (органическими эфирными кислотами) Тибо (1927 г.) и дифракционной решеткой Довийе (Dauvillier, 1927) и Тибо (1927—1928 гг.). Указанные авторы нашли для $K\alpha$ углерода совпадающее значение.

Таким образом в указанной работе автора явление фотоэлектрического эффекта в случае мягких рентгеновых лучей было применено в целях спектроскопии. Все эти работы показывают, что начальная энергия электрона, вырываемого при фотоэффекте, в рассматриваемом случае определяется равенством (1) и зависит, следовательно, только от частоты падающего света.

Число же электронов, вырываемых из атома тела при фотоэффекте, прямо пропорционально интенсивности падающего света. Представляется интересным коснуться еще одной особенности, наблюдаемой при явлении фотоэффекта. Если освещать газ в камере Вильсона рентгеновыми лучами, то можно показать, что фотоэлектроны вылетают преимущественно в направлениях, перпендикулярных к направлению пучка рентгеновых лучей. Если же газ осветить линейно поляризованными рентгеновыми лучами (их нетрудно получить, взяв лучи, рассеянные каким-либо телом в направлении перпендикулярном к направлению первоначального пучка), то в этом случае начальные скорости фотоэлектронов будут лежать в одной плоскости, оставаясь в то же

время перпендикулярными к пучку. Эта преимущественная плоскость содержит электрический вектор волны. Таким образом эти результаты приводят к выводу, что фотоэлектроны вылетают в направлении электрического вектора падающих лучей. При этом в случае жестких рентгеновых лучей это направление несколько смещается по направлению пучка, составляя с ним угол, немного меньший, нежели 90° .

ФОТОЭФФЕКТ ПРИ ОСВЕЩЕНИИ ГАЗОВ ОПТИЧЕСКИМИ ЧАСТОТАМИ.

Переходя к случаю оптических длин волн, мы прежде всего рассмотрим фотоэффект в газах.

Вопрос о существовании фотоэффекта в газах долгое время оставался спорным, так как часть света, рассеянная стенками прибора, всегда могла попасть на металлические электроды. Металл же испускает значительно больше электронов, чем газ, поэтому эффект с газа всегда мог маскироваться, и никогда не было уверенности в его существовании.

Чтобы избежать этого, Молер (F. Mohler, 1926) поступил следующим образом. Он наполнил парами цезия прибор с двумя электродами, из которых один был раскаленной нитью торированного вольфрама. Без освещения, между этими электродами при малой приложенной разности потенциалов (около 0,5—1 V) шел чистый электронный ток очень небольшой силы, так как поле было искажено объемным отрицательным зарядом и имело вблизи нити обратное направление. Если осветить газ и вызвать в нем фотоэффект, то электроны, сорванные с электродов, мало изменят ток. Но при фотоэффекте с газа будут образовываться, в результате срывания электронов, положительные ионы. Ничтожного количества этих положительных ионов будет достаточно, чтобы коренным образом изменить распределение потенциала, вызванного объемными зарядами, и усилить, таким образом, основной электронный ток. Усиление этого тока служит мерою числа положительных ионов, а следовательно и мерою фотоэффекта. Эти опыты Молера несомненно устанавливают наличие фотоэффекта в газах.

В случае срывания электронов с внутренних (рентгеновых) уровней атома мы всегда должны удалять их из пределов атома, так как все внутренние оболочки заполнены электронами. При срывании же валентного (оптического) электрона мы можем его не только удалить из пределов атома (сплошное поглощение за границей серии), но и перевести на одну из возможных оптических орбит. При этом мы будем иметь резонансное поглощение, не связанное с фотоэффектом. В то время как в предыдущих случаях поглощение всегда сопровождалось фотоэффектом, Молер, изменяя длину волны света, освещающего цезий, заметил, что по мере ее убывания фотоэффект изменяется следующим образом. Когда энергия падающего света равна разности уровней ($1s - 2p$), соответствующей первой линии главной серии цезия, то начинается фотоэффект, затем он становится равным нулю; потом, когда $h\nu$ равно ($1s - 3p$), он снова появляется, затем опять исчезает и т. д. Когда же, наконец, величина кванта становится больше границы главной серии цезия, фотоэффект всегда происходит, хотя его интенсивность постепенно и убывает по мере увеличения падающего кванта.

Такой ход явления обусловлен тем, что при энергии кванта, равной ($1s - 2p$), происходит резонансное поглощение света и электрон цезия из нормального состояния $1s$ переводится на уровень $2p$. Такой возбужденный атом цезия, сталкиваясь с другими атомами, может ударами второго рода (за счет кинетической энергии теплового движения атомов) выбросить свой электрон с орбиты $2p$ — это и дает нам наблюдаемый фотоэффект. Когда $h\nu > (1s - 2p)$, то поглощения не происходит и фотоэффекта быть не может, так как электроны остаются на своих нормальных орбитах, с которых выбросить тепловым ударом их трудно, так как для этого нужна значительная порция энергии. При $h\nu = 1s - 3p$ опять имеем поглощение, переход на орбиту $3p$ и фотоэффект ударом второго рода. Когда же $h\nu \geq 1s$, то электрон выбрасывается за пределы атома сразу, так как $h\nu$ больше работы ионизации атома; при этом мы имеем одновременно сплошное поглощение и фотоэффект.

Постепенное уменьшение фотоэффекта и сплошного поглощения при дальнейшем увеличении энергии кванта, так же, как и в случае рентгеновых лучей, является основным законом вероятности действия кванта на электроны при фотоэффекте.

ФОТОЭФФЕКТ ПРИ ОСВЕЩЕНИИ МЕТАЛЛА ОПТИЧЕСКИМИ ЧАСТОТАМИ.

Как в случае рентгеновых лучей, так и в опытах Мелера явление фотоэффекта наблюдалось на атомных электронах. При освещении же оптическими частотами металлов вылетающие электроны не являются, по видимому, обычными атомными электронами. Поэтому и общий характер указанного явления несколько иной.

При освещении металлов видимым или ультрафиолетовым светом происходит вырывание электронов. Это явление начинается с определенной длины волны, характерной для данного образчика металла и называемой границей возбуждения фотоэффекта. При дальнейшем уменьшении длины волны падающего света фотоэффект становится все более и более интенсивным. Однако для того чтобы охарактеризовать возрастание фотоэффекта с уменьшением длины волны, нужно рассмотреть влияние поляризации падающего света. При нормальном к поверхности металла падении света электрический вектор световой волны лежит всегда в плоскости металла. В этом случае число фотоэлектронов, начиная с границы возбуждения, плавно возрастает по мере уменьшения длины волны света (нормальный фотоэффект). Когда же на металл свет падает так, что электрический вектор волны перпендикулярен к поверхности металла, то происходит так называемый селективный фотоэффект. Селективный фотоэффект начинается с той же длины волны, затем возрастает при уменьшении длины волны, достигает максимума, падает и затем медленно, плавно возрастает. Возможно, что такой ход явления связан с тем, что направление электрического вектора так или иначе определяет направление начальной скорости фотоэлектро-

нов внутри металла, что мы имеем и в случае рентгеновых лучей.

Число же фотоэлектронов, которым удастся вылететь из металла наружу (это число мы и наблюдаем на опыте), конечно, будет определяться тем, как направлены их начальные скорости по отношению к поверхности металла.

В дальнейшем мы будем говорить только о нормальном фотоэлектрическом эффекте.

Изучению фотоэлектрического эффекта металлов посвящен ряд работ. Сюда относятся работы Милликэна ¹, Рамзауэра ², Бэкера ³, Ричардсона и Комптона ⁴ и многие другие.

Милликэн освещал натрий и литий монохроматическими спектральными линиями и определял максимальные скорости вылетающих электронов методом задерживающего электрического поля. Ему удалось показать справедливость соотношения (1) Эйнштейна и с большой точностью найти численное значение постоянной Планка $h = 6,57 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек. Измеряя отдельными опытами ту контактную разность потенциалов, которая существует между натрием или литием, с одной стороны, и вспомогательным электродом — с другой, он нашел, что для натрия и лития контактная разность потенциалов равна разности границ возбуждения фотоэффекта. Отсюда он пришел к убеждению, что при фотоэлектрическом эффекте происходит вырывание свободных электронов металла. Однако анализ этого вопроса покажет нам, что такое заключение может оказаться ошибочным. В своем методе Милликэн не имел возможности исследовать распределение скоростей фотоэлектронов, так как против поверхности металла он помещал фарадеев цилиндр и между ними создавал задерживающее электрическое поле. В этом случае поле настолько сложно, что судить по кривой спада тока при разных задерживающих

¹ Millikan, Phys. Rev. VII, 355 (1916).

² Ramsauer, Ann. d. Phys. 45, 1120 (1914).

³ Becker, Ann. d. Phys. 78, 83 (1925).

⁴ Richardson and Compton, Phil. Mag. 24, 575 (1912).

потенциалах о распределении скоростей весьма затруднительно.

Метод задерживающего поля в плоском конденсаторе также не дает ответа на вопрос, так как в этом случае можно найти, как легко видеть, только распределение нормальных составляющих скоростей, фотоэлектроны же, как известно, вылетают по всевозможным направлениям.

Для изучения скоростей фотоэлектронов Ричардсон и Комптон применили несколько отличный метод, использованный впоследствии Бэкером для изучения фотоэлектрического эффекта под влиянием излучения черного тела. Внутренний освещаемый электрод был сделан в виде небольшой пластинки, а внешний — в виде сферы. В таком случае поле будет примерно радиальным, — особенно если брать пластинку очень малых размеров. Поэтому кривая „сила тока — задерживающее поле“ даст примерное распределение скоростей фотоэлектронов. Но в этом случае трудно сказать, насколько будут влиять на результат те искажения поля, которые будут иметь место вблизи пластинки. Эти искажения в центре сферы, где существует наибольший градиент поля, могут очень сильно исказить траектории движения электронов. Помимо этого в указанной выше работе Ричардсона и Комптона измерение скоростей производилось неточно, что видно хотя бы из того, что для постоянной Планка ими получены численные значения от $3,5$ до $5,8 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.

В работе, произведенной автором совместно с С. Прилежаевым, был применен метод сферического конденсатора. В дальнейшем я остановлюсь подробнее на этой работе.

Метод шарового конденсатора.

Пусть внутренняя сфера шарового конденсатора подвергается освещению монохроматическим излучением частоты ν , под влиянием которого она испускает электроны по всевозможным направлениям. В радиальном поле конденсатора электроны будут двигаться по кривым второго порядка. Рассмотрим те из них, которые покидают поверхность вну-

тренией сферы, обладая начальной энергией $\frac{1}{2} mv^2$. Меняя задерживающее поле eV , мы будем наблюдать, что при всех значениях

$$eV \leq \frac{1}{2} mv^2$$

электроны будут возвращаться на внутреннюю сферу. В этом случае траектории их движения будут эллипсами, афелии которых будут лежать ближе, чем внешняя сфера. При значениях задерживающего поля

$$eV < \frac{1}{2} mv^2$$

их траектории будут гиперболами, или параболами, или эллипсами с расстояниями до афелия большими, нежели расстояние до наружной сферы. Электроны, движущиеся по гиперболам и параболам, всегда достигнут внешней сферы, точно так же, как и те электроны, эллиптические пути которых имеют расстояние до афелия большее, чем радиус внешней сферы. Остальные электроны вернутся назад.

Можно показать¹, что при отношении радиусов сфер $\frac{b}{a} = 7,5$ (а этот случай имел место в нашей установке) при задерживающем поле

$$eV = 0,98 \cdot \frac{1}{2} mv^2$$

все электроны будут достигать внешней сферы; при поле же

$$eV = \frac{1}{2} mv^2$$

они все возвратятся, как мы видели, назад. Таким образом кривая сила тока — задерживающее поле — будет давать нам с указанной точностью истинное распределение скоростей фотоэлектронов. Однако, как легко видеть, для определения границы максимальных скоростей метод будет абсолютно точен.

¹ Подробное изложение см. П. Лукирский. Ж. Р. Ф.-Х. О., ч. физ 57, 463, 1924.

Для измерения фотоэлектронов по указанному методу был сконструирован прибор, изображенный на рис. 1. Стекло-ный шар S , посеребренный изнутри, служил внешней обкладкой сферического конденсатора. Внутренним электродом являлся шарик E из исследуемого металла. Этот шарик можно было легко менять, так как он навинчивался на стержень, вынимающийся из прибора вместе со шлифом. Стержень был заключен внутри трубки из плавленного кварца, вмазанный в шлиф. Последнее было сделано для улучшения изоляции и для устранения вредного влияния ползучих разрядов со стекла. Диаметр внешней сферы равнялся 11 см, а внутреннего шарика—1,5 см.

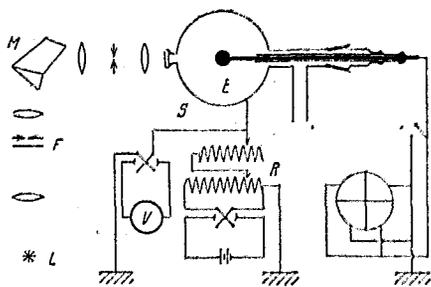


Рис. 1.

Во внешней сфере, против внутреннего шарика, находилось отверстие диаметром в 1 см, закрытое кварцевой пластинкой; через это отверстие шарик освещался монохроматической линией, выделенной кварцевым монохроматором M из спектра ртутной дуги

L . Между дугой и первой щелью монохроматора помещались фильтры F (слюда, желатина, целлулоид и т. п.). Фильтры применялись в тех случаях, когда не было полной уверенности в монохроматичности употреблявшихся спектральных линий (преимущественно среди больших длин волн).

Воздух из прибора откачивался самым тщательным образом. К внешней сфере S прикладывался потенциал V от потенциометра R . Средняя сила тока во время измерений была около 10^{-13} А. Точность определения силы тока составляла несколько десятых процента.

Нужно отметить, что никакого так называемого „фотоэлектрического утомления“ не наблюдалось, что и должно быть при стационарных условиях, которые можно было установить длительной откачкой прибора перед измерениями.

Шарики из исследуемых металлов подвергались самой тщательной механической обработке, благодаря чему их поверхность очищалась от окислов и других загрязнений.

Измерения и типичные результаты.

Шарик из исследуемого металла освещался одной из монохроматических линий ртутного спектра, причем снималась кривая зависимости фотоэлектрического тока от приложенного электрического поля (потенциала V).

Типичная кривая, полученная для никеля при освещении его спектральной линией $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, приведена на рис. 2. При потенциалах

$V \geq 1,0$ вольт кривая идет параллельно оси абсцисс. В этом случае поле внутри конденсатора ускоряющее и сила тока остается постоянной, так как все фотоэлектроны, какими бы скоростями по выходе из металла они ни обладали, достигают

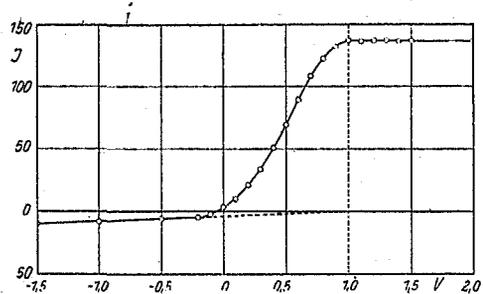


Рис. 2.

внешней сферы. При $V = V_1 = 1,0$ вольт начинается спадение кривой. При такой величине поля начинают задерживаться те электроны, которые имеют по выходе из металла скорости, равные нулю. То обстоятельство, что в этом случае приложенный потенциал V_1 не равен нулю, обусловлено наличием в пространстве между электродами контактного поля K , как раз равного приложенной разности потенциалов V_1 , взятой с обратным знаком. Сумма контактного поля и приложенного дают нулевое поле, при котором и начинают задерживаться электроны нулевых скоростей. При освещении того же металла различными длинами волн падающего света спадение кривой начинается всегда при одном и том же значении поля $V = V_1$ (см. последующие кривые).

Значение потенциала $V = V_1$ дает нам величину контактной разности между нашими электродами, благодаря чему мы можем исправить все наблюдения на контактную разность потенциалов K и получить истинное значение скоростей вылетающих электронов. Важно отметить, что это значение мы находим из той же кривой, в то время как Милликэну приходилось производить специальные измерения контактной разности потенциалов, которая, вообще говоря, с течением времени меняется, если изменяются поверхностные свойства металла (например поглощение паров и газов поверхностью или же ее окисление).

При потенциалах $V < V_1$ результирующее поле будет задерживающим для электронов, вылетающих из шарика, и по мере его увеличения на шарик будут возвращаться электроны все больших и больших скоростей. Наконец, когда истинное задерживающее поле достигнет значения максимальной скорости электронов:

$$e(V_2 + K) = \frac{1}{2} m v_{\max}^2 \quad (2)$$

(где V_2 — приложенное поле), все фотоэлектроны, вылетающие из шарика, будут задержаны. При этом потенциале V_2 мы должны иметь ток, равный нулю, точно так же как и при всех полях $V < V_2$. Между тем, как видно из рис. 2, при этих полях имеется небольшой ток обратного направления, который медленно возрастает с уменьшением V . Этот ток вызван тем, что часть света отражается от шарика и попадает на внешнюю сферу. Внешняя сфера под влиянием освещения испускает фотоэлектроны, которые движутся в ускоряющем для них поле от сферы к шарiku.

Для выяснения характера зависимости обратного тока от приложенного электрического поля были произведены специальные контрольные измерения. Эти измерения показывают, что при потенциале $V = V_1$ (отсутствие поля) обратный ток исчезает.

Так как обратный ток во всех случаях идет к нулю при $V = V_1$, его очень легко исключить из обычных кривых фотоэффекта.

Указанным методом были исследованы следующие металлы:

Al, Zn, Sn, Ni, Cd, Pb, Cu, Pt, Ag.

На рис. 3 приведены кривые фотоэлектрического эффекта никеля. Кривые для остальных перечисленных металлов (цинк, медь, алюминий, олово, кадмий, свинец, платина и серебро) имеют аналогичный характер.

Из всех этих кривых видно, что для данного металла спадание тока начинается при освещении его различными длинами волн всегда при одном и том же значении потен-

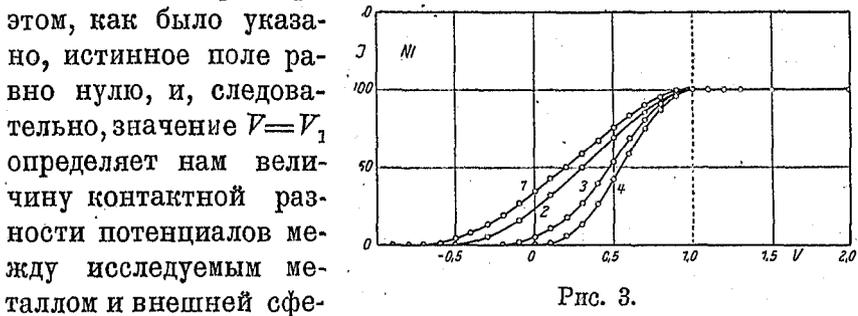


Рис. 3.

циала $V = V_1$. При этом, как было указано, истинное поле равно нулю, и, следовательно, значение $V = V_1$ определяет нам величину контактной разности потенциалов между исследуемым металлом и внешней сферой. Та точка кривой, при которой ток равен нулю, дает нам значение максимальной скорости фотоэлектронов, соответствующей данной длине волны. При этом для определения истинного значения максимальной скорости необходимо вместо приложенного поля брать значения, отсчитываемые не от нуля, а от точки $V = V_1$, так как эти значения — приложенный потенциал плюс контактное поле — будут характеризовать нам истинную разность потенциалов, проходящую электроном.

Таким путем мы имеем возможность определить контактные разности потенциалов между внешней сферой и исследуемыми металлами и найти значения максимальных скоростей при освещении их различными длинами волн. Последнее дает нам возможность определить численное значение постоянной h Планка и границ возбуждения фотоэлектрического эффекта этих металлов.

Промежуточный ход кривой позволяет нам найти распределение скоростей фотоэлектронов. Как легко видеть из приведенных кривых, при фотоэлектрическом эффекте всегда имеются всевозможные скорости от нулевой и до максимальной.

О П Р Е Д Е Л Е Н И Е П О С Т О Я Н Н О Й П Л А Н К А h .

Согласно равенству Эйнштейна, мы имеем для максимальной скорости фотоэлектронов:

$$\frac{1}{2}mv_{max}^2 = e(V_2 + K) = h\nu - p_1 - p_2, \quad (3)$$

где V_2 есть приложенный потенциал, соответствующий току, равному нулю, а $K = V_1$ — контактный потенциал. Таким образом, $V_2 + K$ есть истинная разность потенциалов, соответствующая отсутствию тока.

Откладывая по оси ординат значения потенциалов $V_2 + K$, полученных для данного металла при освещении его различными длинами волн, а по оси абсцисс соответствующие значения частот ν , мы получим прямую линию, угловой коэффициент которой определит нам значение $\frac{h}{e}$. Зная численное значение заряда электрона e , мы определим величину постоянной Планка h .

Однако нужно отметить, что кривые тока постепенно (см. рис. 3) идут к нулевому значению, вследствие чего найти места их пересечения с осью абсцисс не представляется возможным. Ввиду этого были произведены специальные измерения концов кривых, причем чувствительность электрометра была доведена до возможного предела. Особое внимание было обращено на строгую монохроматичность употреблявшихся длин волн. Как пример, на рис. 4 приведены кривые, полученные для алюминия при освещении его длинами волн: $2534,77 \text{ \AA}$, $2653,66 \text{ \AA}$, $2967,28 \text{ \AA}$, 3021 \AA и $3125,66 \text{ \AA}$. Легко видеть, что здесь кривые идут значительно круче, чем в предыдущих случаях. Однако и в этом случае точное определение точек пересечения с осью абсцисс является несколько затруднительным. Ввиду

этого мы воспользовались закономерностью в ходе кривых, которую удалось наблюдать во всех измерениях. Именно было обнаружено, что сила фотоэлектронного тока на достаточно близком расстоянии от конца кривой удовлетворяет эмпирической формуле $i = A(V_2 - V)^2$, где A есть постоянная для данной кривой. Откладывая таким образом по оси ординат вместо сил тока значения \sqrt{i} , мы получаем прямые, помеченные на рис. 4 пунктиром. Место их пересечения с осью абсцисс и принимается за значение максимальной скорости электронов. Такое экстраполирование неизбежно влечет за собой некоторую погрешность. Однако нужно думать, что при принятых мерах она сведена до минимального значения.

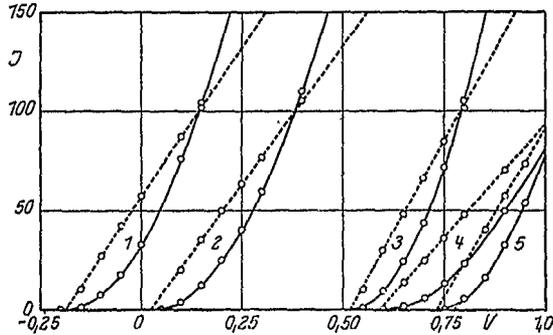


Рис. 4.

Значения максимальных скоростей, полученные таким путем, отложены по оси ординат на графике рис. 5. По оси абсцисс отложены значения частот ν . Кривые нанесены в следующем порядке слева направо: алюминий, цинк, олово, никель, кадмий, медь, платина. Полученные по их наклону значения для наиболее тщательно исследованных металлов собраны в следующей таблице:

Алюминий .	$6,539 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек.
» . . .	$6,5427 \cdot 10^{-27}$ » »
Цинк . . .	$6,540 \cdot 10^{-27}$ » »
» . . .	$6,546 \cdot 10^{-27}$ » »
Никель . .	$6,546 \cdot 10^{-27}$ » »

Среднее значение постоянной Планка h из наших измерений получается равным:

$$h = 6,546 \cdot 10^{-27} \text{ эрг. сек.}$$

Из оптических данных, как известно, мы имеем:

$$h = 6,545 \cdot 10^{-27} \text{ эрг. сек.}$$

Совпадение очень близкое, однако нужно указать, что точность, за которую можно ручаться в наших определениях, около 0,1—0,2 %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФОТОЭФФЕКТА

Как легко видеть из рис. 5, точка пересечения наших прямых (для истинных значений $V_2 + K$) дает нам ту ча-

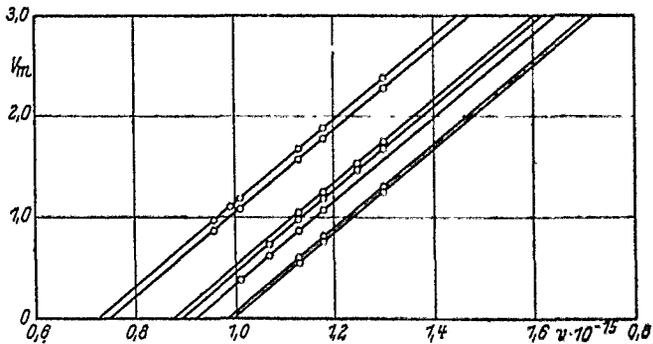


Рис. 5.

стоту ν_0 , при которой максимальная скорость фотоэлектронов равна нулю. При меньших частотах $\nu < \nu_0$ фотоэффект происходить не будет. По уравнению Эйнштейна (3) эта частота получается, полагая $V_2 + K = 0$, что дает:

$$h\nu_0 = \mu_1 + \mu_2. \quad (4)$$

Таким образом, уравнение Эйнштейна может быть переписано так:

$$e(V_2 + K) = \frac{1}{2} m v_{max}^2 = h\nu - h\nu_0. \quad (4')$$

Полученные таким путем данные для различных металлов приведены в таблице I. Здесь в первой графе приведены значения контактных потенциалов K между изучаемым металлом и внешней сферой. В последующих графах приведены значения частот ν_0 и соответствующих значений для λ_0 и значения энергии $h\nu_0$, выраженные в эквивалентных

вольтах. Необходимо заметить, что полученные нами значения для границ смещены по сравнению с данными других авторов в красную часть спектра. Хотя, вообще говоря, на разных образцах всегда и должны получаться различные значения, однако в нашем случае это смещение носит систематический характер.

Это объясняется тем, что определения максимальных скоростей фотоэлектронов были проделаны с возможной точностью. При более грубых измерениях, конечно, как легко видеть, должны получиться меньшие значения величин ν_0 .

ТАБЛИЦА I.

Металлы	$V_1 = K$ в вольтах	$\nu_0 \cdot 10^{15}$	λ_0 Å	$h\nu_0$ в эквивалентных вольтах
Al	1,70	0,7256	4132	2,98
Zn	1,60	0,7478	4009	3,08
Sn	1,05	0,8790	3411	3,62
Ni	1,00	0,8912	3364	3,67
Ag	1,00	0,8912	3364	3,67
Cd	0,92	0,9080	3302	3,73
Pb	0,70	0,9640	3110	3,97
Cu	0,60	0,9883	3033	4,07
Pt	0,60	0,9932	3018	4,09

Из значений контактных разностей потенциалов K между изучаемыми металлами и наружной сферой мы можем найти значения контактных разностей потенциалов $K_{1,2}$ между любыми двумя взятыми металлами. Для этого достаточно взять разность двух значений K ; в таком случае мы, по правилу Вольта, исключим значение внешней сферы и найдем величину контактной разности потенциалов $V_1 = K$ между 1 и 2 металлами. Для этого необходимо, чтобы внешняя сфера оставалась в одинаковых условиях, что всегда можно было проверить.

Сопоставляя полученное таким образом значение контактной разности потенциалов $K_{1,2}$ с разностью значений соответствующих границ и возбуждения фотоэффекта, мы можем видеть, что всегда с точностью до сотых долей вольта справедливо соотношение:

$$h\nu_1 - h\nu_2 = K_{1,2}. \quad (5)$$

Его существование может быть проконтролировано следующим образом. Наблюдаемые потенциалы V_2 и V'_2 для значений максимальной скорости, полученные при одной и той же длине волны, для всех металлов должны быть одинаковы. Действительно, написав равенства для двух металлов:

$$\begin{aligned} e(V_2 + K_1) &= h\nu - h\nu_1 \\ e(V'_2 + K_2) &= h\nu - h\nu_2 \end{aligned}$$

и вычтя их, мы получим:

$$e(V_2 - V'_2) - eK_{1,2} = h\nu_2 - h\nu_1,$$

так как $K_{1,2}$, по правилу Вольта, равно $K_{1,2} = K_1 - K_2$. Таким образом в силу равенства (5) мы имеем

$$V_2 - V'_2 = 0.$$

В таблице II приведены контактные разности потенциалов $K_{1,2}$ между алюминием и другими исследованными металлами против соответствующих разностей границ возбуждения.

ТАБЛИЦА II.

Металлы	Разности потенц. $K_{1,2}$ (вольт)	Разности границ $h\nu_1 - h\nu_2$ (вольт)
Zn-Al	0,10	0,10
Zn-Al	0,65	0,64
Ni-Al	0,70	0,69
Ag-Al	0,70	0,69
Cd-Al	0,78	0,75
Pb-Al	1,00	0,99
Cu-Al	1,10	1,09
Pt-Al	1,10	1,11

О СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ.

Если два какие-либо металла, которые можно охарактеризовать тем, что средняя работа удаления электрона из первого металла есть Φ_1 , а для второго металла Φ_2 , привести в соприкосновение, то между свободными концами этих металлов установится контактная разность потенциалов, численно равная

$$K_{1,2} = \frac{\Phi_1}{e} - \frac{\Phi_2}{e},$$

так как электроны будут переходить из того металла, где работа меньше, в другой металл, где она больше. Такой переход будет существовать всегда, вне зависимости от того, какова природа тех факторов, которые обуславливают существование работы удаления электрона Φ . Однако следует заметить, при этом мы пренебрегаем той диффузионной разностью потенциалов, сосредоточенной в месте соприкосновения металлов, которой обусловлены поглощение и выделение тепла Пельтье. Но так как величина этого скачка имеет порядок сотых или тысячных долей вольта, то при имеющейся на опыте точности определения контактных потенциалов ею можно, конечно, пренебречь. В общем же случае мы будем иметь $K_{1,2} = \frac{\Phi_1}{e} - \frac{\Phi_2}{e} + \pi_{1,2}$, где $\pi_{1,2}$ есть диффузионная разность потенциалов. Границей возбуждения фотоэлектрического эффекта $h\nu_0$ мы как раз и определяем работу удаления электрона из металла, так как фотоэффект перестает существовать при тех значениях энергии кванта, которые недостаточны для вырывания электрона наружу. При этом это справедливо только в том случае, если производится вырывание как раз тех электронов, свободным переходом которых обусловлено возникновение контактной разности потенциалов, т. е. так называемых электронов электропроводности. Если бы при фотоэлектрическом эффекте производилось вырывание электронов, более связанных с атомами, нежели электронами электропроводности, то $h\nu_0$ было бы больше Φ , и равенство (5) не было бы удовлетворено, напр., в случае рентгеновых лучей.

Сопоставляя полученное таким образом значение контактной разности потенциалов $K_{1,2}$ с разностью значений соответствующих границ и возбуждения фотоэффекта, мы можем видеть, что всегда с точностью до сотых долей вольт справедливо соотношение:

$$h\nu_1 - h\nu_2 = K_{1,2}. \quad (5)$$

Его существование может быть проконтролировано следующим образом. Наблюдаемые потенциалы V_2 и V'_2 для значений максимальной скорости, полученные при одной и той же длине волны, для всех металлов должны быть одинаковы. Действительно, написав равенства для двух металлов:

$$\begin{aligned} e(V_2 + K_1) &= h\nu - h\nu_1 \\ e(V'_2 + K_2) &= h\nu - h\nu_2 \end{aligned}$$

и вычтя их, мы получим:

$$e(V_2 - V'_2) - eK_{1,2} = h\nu_2 - h\nu_1,$$

так как $K_{1,2}$, по правилу Вольты, равно $K_{1,2} = K_1 - K_2$. Таким образом в силу равенства (5) мы имеем

$$V_2 - V'_2 = 0.$$

В таблице II приведены контактные разности потенциалов $K_{1,2}$ между алюминием и другими исследованными металлами против соответствующих разностей границ возбуждения.

ТАБЛИЦА II.

Металлы	Разности потенц. $K_{1,2}$ (вольт)	Разности границ $h\nu_1 - h\nu_2$ (вольт)
Zn-Al	0,10	0,10
Zn-Al	0,65	0,64
Ni-Al	0,70	0,69
Ag-Al	0,70	0,69
Cd-Al	0,78	0,75
Pb-Al	1,00	0,99
Cu-Al	1,10	1,09
Pt-Al	1,10	1,11

О СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНОВ.

Если два какие-либо металла, которые можно охарактеризовать тем, что средняя работа удаления электрона из первого металла есть Φ_1 , а для второго металла Φ_2 , привести в соприкосновение, то между свободными концами этих металлов установится контактная разность потенциалов, численно равная

$$K_{1,2} = \frac{\Phi_1}{e} - \frac{\Phi_2}{e},$$

так как электроны будут переходить из того металла, где работа меньше, в другой металл, где она больше. Такой переход будет существовать всегда, вне зависимости от того, какова природа тех факторов, которые обуславливают существование работы удаления электрона Φ . Однако следует заметить, при этом мы пренебрегаем той диффузионной разностью потенциалов, сосредоточенной в месте соприкосновения металлов, которой обусловлены поглощение и выделение тепла Пельтье. Но так как величина этого скачка имеет порядок сотых или тысячных долей вольта, то при имеющейся на опыте точности определения контактных потенциалов ею можно, конечно, пренебречь. В общем же случае мы будем иметь $K_{1,2} = \frac{\Phi_1}{e} - \frac{\Phi_2}{e} + \pi_{1,2}$, где $\pi_{1,2}$ есть диффузионная разность потенциалов. Границей возбуждения фотоэлектрического эффекта $h\nu_0$ мы как раз и определяем работу удаления электрона из металла, так как фотоэффект перестает существовать при тех значениях энергии кванта, которые недостаточны для вырывания электрона наружу. Притом это справедливо только в том случае, если производится вырывание как раз тех электронов, свободным переходом которых обусловлено возникновение контактной разности потенциалов, т. е. так называемых электронов электропроводности. Если бы при фотоэлектрическом эффекте производилось вырывание электронов, более связанных с атомами, нежели электронами электропроводности, то $h\nu_0$ было бы больше Φ , и равенство (5) не было бы удовлетворено, напр., в случае рентгеновых лучей.

На основании этого нужно утверждать, что справедливость равенства (5), показанная из опытных данных, неизбежно приводит к заключению, что при фотоэлектрическом эффекте оптическими длинами волн из металлов вырываются те электроны, движением которых обусловлена его электропроводность. Однако решить на основе равенства (5), какова природа этих электронов, являются ли они связанными или свободными, — не представляется возможным.

Рассмотрим оба случая. Если электроны свободны и ведут себя внутри металла подобно частицам газа (теория Друде-Рикэ-Лорентца), то в таком случае в месте соприкосновения металлов образуется диффузионная разность потенциалов

$$\pi_{1,2} = -\frac{kT}{e} \lg \frac{n_1}{n_2},$$

где n_1 и n_2 — концентрации свободных электронов в первом и во втором металлах. Эта разность должна быть порядка сотых долей вольта, и ее наличием обусловлена теплота Пельтье. Для объяснения контактных разностей (порядка нескольких вольт) существует ряд теорий. Например контактная разность потенциалов может быть обусловлена наличием на свободных поверхностях металлов двойного электрического слоя (Ричардсон), вызванного или тем, что поверхности металлов покрыты слоем выступающих орбитальных электронов атомов (Френкель), или же адсорбированным слоем электронного газа. Наконец ее существование может быть вызвано тем, что при удалении от поверхностного слоя металла электрон совершает работу против тех сил, которыми он поляризует находящиеся вблизи атомы («image effect» по Лэнгмюру). Однако во всех этих случаях, как это следует из общего рассмотрения, независимо от того, какого происхождения будут работы Φ_1 и Φ_2 , контактная разность потенциалов будет равна

$$K_{1,2} = \frac{\Phi_1}{e} + \frac{\Phi_2}{e} + \pi_{1,2},$$

и, следовательно, вплоть до малых величин $\pi_{1,2}$, будет совпадать с разностью $h\nu_1 - h\nu_2$.

Следовательно равенство $h\nu_1 - h\nu_2 = K_{1,2}$ всегда будет справедливо, если мы определяем работу $h\nu$ для вырывания электронов электропроводности. Узнать же из этого соотношения природу их связи мы не можем. Точно так же мы не можем дать ответа на вопрос о происхождении и локализации контактного скачка потенциала. В зависимости от той или иной точки зрения на происхождение Φ — работы удаления электрона, мы получим ту или иную картину. Если мы будем считать, что существование работы Φ обусловлено наличием двойных электрических слоев на поверхностях металлов, то контактные скачки будут сосредоточены на наружных свободных поверхностях соприкасающихся металлов, и их разность будет давать то внешнее контактное поле, которое мы во всех опытах обнаруживаем между свободными концами.

Если же работа Φ происходит из-за электростатического взаимодействия между удаляющимся электроном и остальным металлом (image effect), то между металлом и пустотой никакого скачка потенциала не будет. При соприкосновении двух металлов в этом случае установится контактная разность потенциалов, равная разности работ $\Phi_1 - \Phi_2$, причем скачок потенциала будет сосредоточен в месте соприкосновения металлов, обнаруживать же мы его попрежнему будем между свободными поверхностями металлов. Ни указанное выше соотношение (5), ни все известные зависимости и наблюдения над контактными потенциалами не дают ответа на вопрос о локализации скачков, так как при обоих возможных предположениях они так же хорошо объясняются. Что же касается скачка Пельтье, соответствующего сотой доле вольта, то он обусловлен диффузией электронов и всегда сосредоточен там, где выделяется тепло, т. е. в месте соприкосновения металлов.

В случае двойных слоев в месте соприкосновения имеется только этот диффузионный скачок, остальные скачки Вольта — снаружи, на свободных поверхностях. В случае картины Лэнгмюра оба скачка Вольта и Пельтье сосредоточены в месте соприкосновения, но выделение тепла соответствует только диффузионному скачку Пельтье, так как

электрон, по картине Лэнгмюра, в месте соприкосновения совершает разность работ $\Phi_1 - \Phi_2$ и проходит скачок потенциала Вольта $\frac{\Phi'_2 - \Phi_1}{e}$; сумма работ при этом равна нулю, и тепло не выделяется и не поглощается.

Однако нужно указать, что абсолютное значение величин $h\nu_0$ ставит безусловную границу величины связи электрона внутри металла, если таковая имеется. Энергия связи не может быть больше $h\nu_0$, и, если она вообще существует, то должна быть меньше этой величины.

Вопрос о том, являются ли электроны электропроводности, а следовательно и электроны фотоэффекта, свободными, или же они могут быть уподоблены орбитальным электронам, решить затруднительно. Те трудности, которые встречала классическая теория электропроводности (Друде-Рикэ-Лорентца) при объяснении теплоемкости металлов, в теории Зоммерфельда¹ отпадают.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ.

Как было уже указано, скорости фотоэлектронов при освещении металла монохроматической спектральной линией имеют всевозможные значения, начиная от максимальной, определяемой равенством (1), до нулевой скорости. Дифференцируя любую из кривых рис. 3, дающих нам силу тока, как функцию задерживающего поля, мы получаем функцию распределения скоростей, иначе говоря, мы получаем зависимость числа электронов от их скоростей. На рис. 6 мы имеем кривые распределения скоростей, полученные путем дифференцирования кривых на рис. 3. Все эти кривые отнесены к одному и тому же количеству электронов, т. е. к одинаковым токам насыщения и к равным значениям максимальных скоростей, соответствующим различным длинам волн.

На рис. 6 изображены кривые для алюминия и для следующих длин волн: кривая 1—2302 Å, 2—2537 Å, 3—3130 Å.

¹ A. Sommerfeld, Naturwissenschaften. 825, Heft 41, 1927, ср. также А. Зоммерфельд, УФИИ. 8, 765 1928.

Из этих кривых видно, что наиболее вероятная скорость электронов примерно соответствует значению половины максимальной скорости. Что касается распределения скоростей, то оно мало зависит для данного металла от длины волны падающего излучения. Однако оно несколько различно для разных металлов, и мы не можем, как это делает Рамзауер, утверждать, что кривая распределения, выраженная в относительных значениях $\frac{V}{V_m}$, не зависит от рода металла.

Постараемся теперь выяснить, чем, вообще говоря, обусловлено при фотоэлектрическом эффекте существование электронов всевозможных скоростей. Очевидно это может происходить либо от того, что электроны, получив внутри металла одинаковые количества энергии за счет падающих квантов, различным образом расходуют ее при движении внутри металла (явление, аналогичное выделению тепла Джауля при процессе электропроводности), либо же различие скоростей может быть обусловлено тем, что при срывании электронов совершаются различные работы, что возможно в том случае, когда связь отдельных электронов может быть различной.

Чтобы осветить этот вопрос, были предприняты специальные опыты по исследованию фотоэлектрического эффекта с тонких полупрозрачных металлических пленок. Стеклообразные шарики, размером 4,5 см в диаметре, покрывались посредством катодного распыления в совершенно идентичных условиях тонкими слоями различных металлов, начиная от толщины $\approx 10^{-6}$ см и до совершенно непрозрачного слоя большой толщины. Распыление производил по нашей просьбе

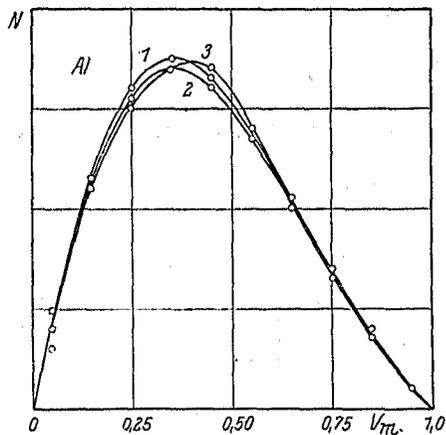


Рис. 6.

Ю. П. Маслаковец. Шарики помещались в прибор (рис. 1), и исследовался фотоэлектрический эффект. Кривые в этом случае имеют другой вид, чем в случае толстых слоев металла, так как в области малых задерживающих долей они идут более горизонтально, что вызвано уменьшением числа электронов малых скоростей. Контактный же потенциал и граница возбуждения фотоэффекта остаются прежними. В этом можно убедиться следующими путями. Так как кривые, сила тока — задерживающий потенциал, идут почти горизонтально, то для коротких длин волн найти точное

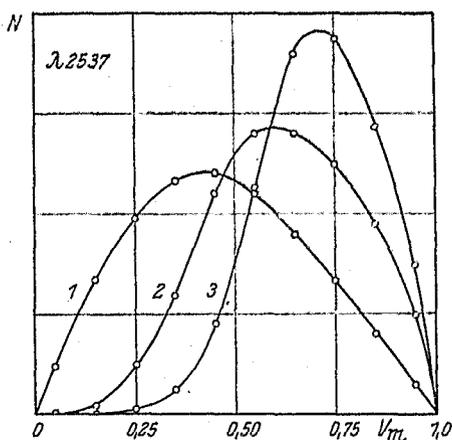


Рис. 7.

значение $V = V_1 = (K)$ начала спада тока невозможно. Для длинных волн это можно сделать точнее, так как в этом случае кривые идут круче. Наилучшим же способом для определения контактного потенциала служит изучение обратного тока от внешней сферы, который, как мы видели, идет всегда к нулю при значении истинного поля равного нулю. Для сравнения распределения скоростей,

получающихся при освещении одной и той же длины волны (2537 \AA), на рис. 7 приведены три кривые для серебряных пленок: 3 — для пленки толщиной $\approx 10^{-6} \text{ см}$, 2 — для пленки в 3 раза толще и 1 — для толстой непрозрачной пленки, нанесенной тем же путем. В то время как контактные потенциалы для них оставались одинаковыми, кривые распределения имеют различный вид. Чем толще пленки, тем более несимметричными делаются кривые. Область, соответствующая медленным электронам, постепенно пропадает, наивероятнейшая же скорость электронов все более и более приближается к их максимальной скорости, которая во всех трех случаях, конечно, одинакова. Отсюда мы видим, что

при убывании толщины пленки мы имеем все более и более монохроматические скорости фотоэлектронов, приближающиеся к значению максимальной скорости.

Совершенно аналогичные результаты были получены при исследовании пленок платины, начиная от толщины порядка 10^{-6} см до толстых непрозрачных пленок.

Таким образом мы приходим к заключению, что фотоэлектроны, получая при поглощении квантов одно и то же количество энергии, расходуют ее постепенно, по мере продвижения из различных глубин металла.

На основании указанных опытов мы можем отметить, что слои толщиной в 10^{-6} см и больше вполне определяют контактные свойства металла, так как все они имеют контактный потенциал равный контактному потенциалу сплошного толстого слоя. Однако условия выхода электронов из этих слоев различны. Именно: свет проникает на большие глубины, нежели 10^{-6} см. Электроны же, вырванные из этих больших глубин, обладают, главным образом, теми малыми скоростями, которые отсутствуют в случае очень тонких слоев. Таким образом мы можем утверждать, что глубина, из которой выходят электроны, равна 10^{-6} см, так как в этом случае их распределение по скоростям уже иное; чем в случае сплошного металла.

Помимо указанных, были произведены опыты с тонкими слоями металла, нанесенными на другой металл. Именно, были произведены опыты с тонким слоем ($<10^{-6}$ см) платины, нанесенным на шарик из алюминия. На рис. 8 приведены кривые распределения скоростей, полученные при освещении линией 2537 Å для следующих случаев: 1—для

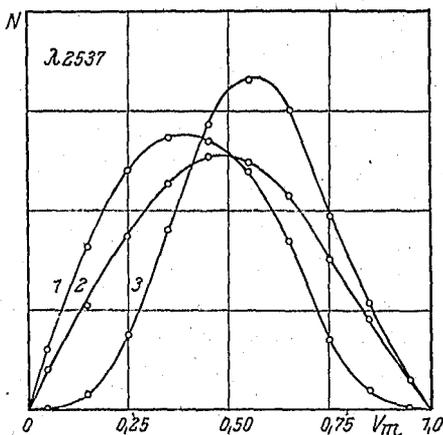


Рис. 8.

платинового слоя на алюминии, 2 — для сплошной платины и 3 — для платины, нанесенной на стекло. Во всех трех случаях мы имеем совершенно разное распределение скоростей, контактный же потенциал и граница остаются прежними. В случае платины, нанесенной на стекло, как мы видели, отсутствуют электроны малых скоростей, т. е. они получаются при выходе из больших глубин. В случае платины на алюминии (1) число электронов малых скоростей не только не меньше, а даже наоборот, больше, чем даже в случае толстой платины (2), так что максимум кривой смещен в сторону нулевых скоростей. Сравним результаты, получающиеся для платиновой пленки на алюминии, сперва с результатами для пленки на стекле, а затем с кривой для толстой платины. В обоих случаях тонких платиновых пленок число и распределение скоростей с платиновой пленки одинаково. Но когда пленка нанесена на алюминий, то к этим электронам еще прибавляются электроны алюминия. При этом общий ток получается значительно больше, скорости же электронов малы, так как эти электроны с алюминия должны, прежде чем выйти наружу, пройти слой платины.

При сравнении кривых 1 и 2 мы видим, что в случае платины из алюминия вырывается больше электронов малых скоростей, чем в случае сплошной платины. Это обусловлено тем, что алюминий фотоэлектричнее платины. Поэтому главное число электронов мы получаем из алюминия, всем же им нужно пройти слой платины, в котором они теряют скорости. Фотоэффект же с слоя платины идет как обычно, но он мал, поэтому слой платины на алюминии добавляет очень мало электронов с большими скоростями. Делая такие слоистые металлы, мы можем получить самые разнородные кривые распределения скоростей фотоэлектронов.

Эти опыты также подтверждают, что толщина $\approx 10^{-6}$ см вполне определяет границу фотоэффекта и контактную разность металла и сильно меняет распределение скоростей, так как электроны идут из больших глубин металла.

Таков в общих чертах характер фотоэлектрического эффекта. Мы подробнее остановились на случае фотоэф-

фекта с металлов, так как этот случай наиболее подробно изучен. Фотоэффект с диэлектриков, влияние поляризации света на распределение скоростей электронов и целый ряд других невольно возникающих вопросов еще мало изучены. Точно так же пока не изучен целый ряд основных черт в тех и других указанных явлениях, которые помимо фотоэффекта наблюдаются при взаимодействии квантов лучистой энергии с электронами.

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛН.

В. Л. Грановский, Москва.

§ 1. Представление о волновых законах, управляющих движением элементарных частиц материи, было создано Де-Бройлем в 1924 г.¹ Основная идея этого учения состоит в том, что для определения движения потока частиц мы должны рассмотреть движения связанных с ними волн. Если масса каждой частицы m , и все они движутся со скоростью v , то с ними ассоциируется волна, длина которой

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

а скорость распространения (фазовая скорость)

$$w = \frac{c^2}{v}. \quad (2)$$

В этих формулах h обозначает постоянную Планка c — скорость света в пустоте.

Развивая дальше эти идеи, Шрёдингер пришел к уравнению

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - U)\psi = 0, \quad (3)$$

где E — полная, а U — потенциальная энергия частицы в данной точке.

Переменная величина ψ , определяемая из этого уравнения как функция точки, имеет тот смысл, что квадрат ее абсолютного значения — $|\psi|^2$ — дает нам меру вероятности

нахождения частицы в данной точке. Нетрудно видеть, что этому уравнению удовлетворяет волна, частота которой

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad (4)$$

а скорость распространения

$$v = \frac{E}{\sqrt{2m(E-U)}}. \quad (5)$$

Читатели „Успехов физических наук“ знакомы с этими идеями по целому ряду статей²; это дает нам возможность не входить здесь в более подробное изложение.

§ 2. Наиболее простым и удобным объектом для проверки этой теории, получившей наименование „волновой механики“, является пучок электронов, движущихся с равными и параллельными скоростями. Получить такой пучок практически нетрудно; с теоретической же стороны ему отвечает плоская монохроматическая волна, поведение которой разобрать легче всего.

Опытное изучение волновых свойств материи вообще значительно облегчено тем, что вопросы распространения волнообразного движения уже давно хорошо разработаны. Отражение, преломление, диффракция, интерференция волн нам хорошо известны хотя бы по примерам волн звука и света. Поэтому физики, взявшиеся за изучение „волн материи“, имели возможность из большого числа волновых феноменов выбрать те, где специфически волновые свойства материи выступали бы наиболее ярко. Самые выгодные условия в этом отношении представляет прохождение волны через среду, обладающую свойствами, периодически меняющимися в пространстве, или отражение волны от такой среды. Обычная диффракционная решетка, употребляемая в оптике, представляет собою именно такую среду, свойства которой — например, коэффициент отражения — меняются периодически в одном направлении. Это направление, перпендикулярное к черточкам решетки, мы назовем *X*. Теория показывает, что если на такую решетку падает плоская

волна, нормаль к которой образует с осью x угол α_0 (рис. 1), то получится целый ряд диффрагированных волн в направлениях α , определяемых условием:

$$(\cos \alpha_0 - \cos \alpha) \cdot d = n\lambda, \quad (6)$$

где d — линейный период решетки, λ — длина волны, $n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Равенство (6) означает, как известно, что элементарные волны, исходящие от соседних черточек, дают интерференционный максимум в том направлении α' , в котором разность фаз между ними будет равна $2\pi n$.

Заметим, что не все волны, которые даются нам уравнением (6), всегда действительно будут присутствовать; число реально наблюдаемых волн и их относительная интенсивность определяются характером решетки.

Свойства решетки могут быть периодической функцией двух направлений (X и Y). Такой случай мы полу-

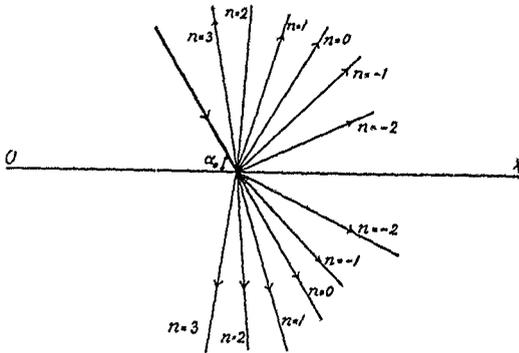


Рис. 1.

чим, например, если стеклянную пластинку прочертим двумя рядами параллельных линий, образующими между собой некоторый угол. В этом случае оказывается, что направления диффрагированных волн будут описываться двумя равенствами:

$$\left. \begin{aligned} (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) \cdot d_1 &= n_1 \lambda, \\ (\cos \beta_0 - \cos \beta) \cdot d_2 &= n_2 \lambda, \end{aligned} \right\} \quad (6')$$

где α_0 и β_0 — углы, образуемые падающим лучом с осями X и Y , α и β — углы, образованные диффрагированным лучом с теми же осями, d_1 и d_2 — линейные периоды решеток в направлениях X и Y , n_1 и n_2 — независимо пробегают значения целых чисел 0, 1, 2, 3.

Каждое из уравнений (6') определяет семейство конусов с общей осью: первое — с осью X, второе — с осью Y. Экран, помещенный параллельно решетке на некотором расстоянии от нее, пересечет эти конусы по гиперболам. Получившиеся таким образом гиперболы будут взаимно пересекаться; точки пересечения будут представлять возможные интерференционные максимумы.

В обоих разобранных случаях речь шла о плоской решетке; волны, пройдя через нее (или отразившись от нее), распространялись в однородной среде. При математическом исследовании задачи мы должны были бы написать дифференциальное уравнение распространения волны в однородной среде; решетка задает только пограничные условия. Характерно здесь то, что при всяком падении волны любой длины мы получаем определенную диффракционную картину.

Иной случай мы встречаем в решетке трехмерной, т. е. пространственной. Здесь самое распространение волны происходит в неоднородной среде. Поэтому при строгом рассмотрении самое дифференциальное уравнение здесь будет иным. Результат вычислений в первом приближении имеет форму, аналогичную предыдущим; именно, направление диффракционных максимумов определяется тремя уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) \bar{d}_1 &= n_1 \lambda, \\ (\cos \beta_0 - \cos \beta) \bar{d}_2 &= n_2 \lambda, \\ (\cos \gamma_0 - \cos \gamma) \bar{d}_3 &= n_3 \lambda. \end{aligned} \right\} \quad (6'')$$

Здесь γ_0 и γ — углы, образуемые падающим и диффрагированным пучком лучей с осью z (направлением третьей периодичности); остальные обозначения понятны. Для величин α , β и γ мы имеем здесь три уравнения; кроме того, они связаны известным соотношением аналитической геометрии. При этих обстоятельствах система уравнений (6'') вообще не имеет решения. Другими словами, не при всяком падении монохроматической волны на трехмерную решетку получаются отчетливые диффракционные явления. Для того, чтобы они имели место, нужно, чтобы уравнение, связывающее α , β и γ , было удовлетворено тождественно, если

удовлетворены уравнения (6''). Это будет только при определенном соотношении между α_0 , β_0 , γ_0 , и λ .

Возьмем частный случай, когда направления X , Y и Z взаимно-перпендикулярны, и $d_1 = d_2 = d_3 = d$. Тогда условные возможности диффракции будет иметь вид:

$$n_1 \cos \alpha_0 + n_2 \cos \beta_0 + n_3 \cos \gamma_0 = \frac{\lambda}{2d} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (7)$$

Если оно удовлетворено, то возможно получение диффракционного изображения; каждой комбинации чисел n_1 , n_2 , n_3 , для которой (7) удовлетворено, отвечает одно направление максимума. Если же ни для каких комбинаций n_1 , n_2 , n_3 (7) удовлетворено быть не может, то диффракционной картины с отчетливыми максимумами не получится вовсе.

Другой метод изложения тех же результатов был предложен Брэггом. Положим $n_1 = n_2 = 0$. Тогда первые два уравнения (6'') дадут

$$\cos \alpha = \cos \alpha_0, \quad \cos \beta = \cos \beta_0.$$

Из равенства

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = \cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \beta_0 + \cos^2 \gamma_0 = 1$$

найдем, что

$$\cos \gamma = \pm \cos \gamma_0.$$

Случай $\cos \gamma = \cos \gamma_0$ дает неотклоненную волну (все три направляющих косинуса остались без изменения). Случай $\cos \gamma = -\cos \gamma_0$ дает нам правильное отражение от плоскости xy . В этом случае третья из уравнений (6'') приводится к следующему:

$$\cos \gamma = n_3 \frac{\lambda}{2d_3}. \quad (7')$$

Очевидно, что аналогичные условия могут быть выведены для отражения от двух других плоскостей (ZX и YZ), только вместо индекса (z) у n и d будет стоять индекс, соответствующий данной плоскости. Таким образом от каждой плоскости в нашей решетке можно получить отражение, если только угол падения на нее принимает определенные значения; при других углах падения отражения нет.

Предыдущие рассуждения предполагают, что волна не испытывает заметного ослабления по мере распространения в кристалле. Другими словами, энергия волн, диффракгированных от одной плоскости, не должна быть значительной частью падающей на кристалл энергии. Если этого нет, то амплитуды волн, отраженных от последовательных плоскостей решетки, не будут равны; тогда даже при фазах, отличающихся на 180° , мы не получаем полного погашения их друг другом. При сильной поглощаемости лучей ограничивающее действие третьего из условий (6'') будет незначительным. Мы увидим все пучки, удовлетворяющие первым двум условиям (6''), т. е. эффект двумерной диффракции; эффект третьего измерения будет сказываться только в том, что пучки, удовлетворяющие и третьему условию, будут несколько сильнее остальных.

Очевидно, что аналогичный результат получится и при слабом поглощении волны, если только количество параллельных слоев (толщина решетки) мало. Тогда картина диффракции будет все более приближаться к двумерной по мере уменьшения толщины решетки.

§ 3. Из предыдущего ясно, что изучение длины волны, падающей на решетку, сводится к измерению углов, под которыми волна может давать диффракционные максимумы. Для того, чтобы точно измерять эти углы, нужно, чтобы они были не очень малы. Условие (6) и следующие говорят, что линейный период решетки должен быть одного порядка с длиной волны.

Формула де-Бройля (1) для волны, сопровождающей пучок электронов, может быть легко переписана в таком виде

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{v}} \text{ \AA}, \quad (1')$$

где v — энергия электрона, выраженная в вольтах. Для электрона, прошедшего на своем пути разность потенциалов в 150 V, мы получаем $\lambda = 1,00 \text{ \AA}$; если $v = 1000$, V $\lambda = 0,39 \text{ \AA}$ и т. д. Этот порядок длин волн в области электромагнитного излучения принадлежит рентгеновским волнам, а потому

естественно было перенести на электронные волны хорошо разработанную методику рентгеновской спектроскопии.

В качестве решетки рентгенологи пользуются по преимуществу кристаллами, которые с этой точки зрения представляют собой пространственные решетки. Расстояние между плоскостями — период решетки — имеет как раз нужные размеры — несколько Å . Методы получения диффракционных картин можно, с точки зрения экспериментальной, разбить на три основных группы.

При работе методом Лауэ, пучок рентгеновых лучей направляется на кристалл параллельно одной из его осей. На экране, помещенном за кристаллом, мы увидим группу пятен, расположенных симметрично относительно падающего луча; симметрия изображения отвечает симметрии оси, параллельно которой шли лучи. При строго монохроматическом пучке лучей может оказаться, что равенства (β'') не удовлетворены; тогда изображений не получится вовсе. Но обычно пучок рентгеновых лучей неоднороден по спектральному составу. Поэтому всегда найдутся такие лучи, для которых равенства (β'') приблизительно удовлетворятся; эти лучи и дадут одно или несколько диффракционных пятен.

Метод Брэгга основан на избирательном отражении от плоскостей кристаллической решетки, о котором шла речь в предыдущем параграфе. Из пучка рентгеновых лучей, падающих на кристалл, отражается при данном угле падения γ_0 только луч, обладающий подходящей длиной волны. Вращая кристалл относительно падающих лучей, мы заставляем по очереди отражаться все лучи, и на экране перед нами пройдет постепенно весь спектр падающих лучей.

Если рентгеновские волны падают не на целый кристалл, а на кристаллический порошок или среду, обладающую микрокристаллической структурой, то среди беспорядочно-ориентированных кристалликов найдутся такие, в которых данная кристаллографическая плоскость будет образовывать с направлением падающих лучей углы, требуемые формулой Брэгга (β'). От всех таких кристалликов лучи будут отражаться, и легко видеть, что отраженные лучи образуют конус, ось которого будет направление падающих лучей. На

экране мы получим кольцо. Таких колец будет несколько, так как каждая грань кристалла, для которой $d > 2\lambda$, дает свое кольцо. Этот метод разработали Дебай и Шерер в Германии и Хель в Америке.

Применение кристаллов к „электронной спектроскопии“ возможно, если кристалл является действительно решеткой для электронных волн. В том, что это так, мы убедимся, если вспомним, что потенциал U внутри кристалла есть периодическая функция всех трех координат. Поэтому, по формуле (5), скорость распространения, а следовательно и показатель преломления электронных волн должны также периодически меняться. В таком случае теория трехмерных решеток, о которой говорилось в § 2, может быть целиком перенесена на этот случай. И действительно, все методы рентгеновской спектроскопии, примененные к электронным волнам, дали положительный результат.

Дэвиссон и Джермер⁴, изучая избирательное отражение пучка электронов от кристалла никеля, пользовались методом Брэгга. Г. П. Томсон⁵ и Е. Рупп⁶ наблюдали при прохождении катодных лучей через металлические пленки кольца Дебай—Шерера. Описание этих работ было дано в статье П. С. Тартаковского и статье Дэвиссона „Волны ли электроны?“⁷.

Японский физик Кикучи⁸ пользовался для обнаружения диффракции катодных лучей методом Лауэ. Его работа как бы включает собой эту серию применения классических методов рентгенологии к электронам. Большое количество наблюдаемых им явлений и чистота достигнутых результатов дают нам основание подробно остановиться на его работе.

§ 4. Прибор, которым пользовался Кикучи, изображен на рис. 2. Разрядная трубка A служила источником электронов. Через канал K , просверленный в аноде, они проходили в камеру B , где, под действием магнитного поля, вызывавшегося специальным соленоидом, они разлагались в магнитный спектр по скоростям. Две диафрагмы S_1 и S_2 , толщиной в 0,5 мм, выделяли узкий монохроматический пучок электронов, который затем попадал на листочек

⁵ Всеобщий физический паук. Т. IX. В. 3.

слюды T . В этом листочке электроны и претерпевали диффракцию. Пройдя через него, диффрагированные лучи давали изображения на фотографической пластинке P . Путь электронов между диафрагмами был 7 см; между слюдой и фотопластинкой — 14,9 см; от нижних электростатических действий он был защищен металлической защитой. Во избежание рассеяния электронов молекулами газа, камеры B и C откачивались до высокого вакуума трехступенным ртутным насосом. Разряд в трубке A питался трансформатором; да-

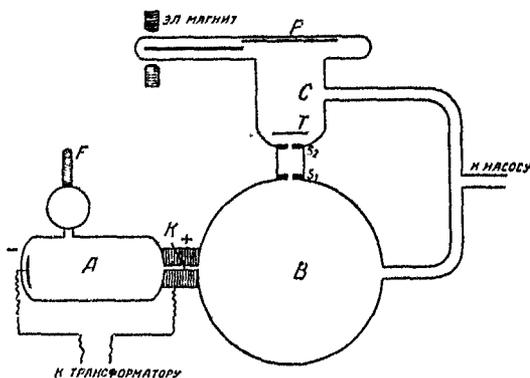


Рис. 2.

вление в ней поддерживалось палладиевой трубкой I' , пропускавшей при подогревании водород. Скорости электронов варьировались в пределах от 10.000 до 85.000 V; этим скоростям отвечают короткие волны: $\lambda = 0,12 \text{ \AA}$ до $= 0,0423 \text{ \AA}$. Вычисленные таким об-

разом длины волн служили только предварительными данными; более точные определения производились помощью магнитного поля. Из формулы, выражающей действие магнитного поля на электрон:

$$I' = \frac{mv^2}{R} = e v H,$$

где R — радиус кривизны электронной траектории, H — напряжение магнитного поля, e — заряд электрона, находим:

$$mv = e H R.$$

Вставляя в формулу де-Бройля (1), получим:

$$\lambda = \frac{h}{e H R}.$$

Магнитное поле, созданное [соленоидом, пропорционально текущему в нем току. Положим, $H = Ki$ (K — постоянная); тогда окончательно найдем

$$\lambda i = \frac{h}{eKR} = \text{const.}$$

Пользуясь этой формулой, К и кучи отсчитывал длину волны прямо по силе тока в соленоиде. Чтобы раз навсегда определить значение λi для электронов, проходивших через обе диафрагмы, К и кучи помещал вместо слюды тонкую пластинку алюминия. На фото-пластинке получались кольца, подобные тем, которые наблюдал Г. П. Томсон; из радиусов этих колец и констант кристаллической решетки алюминия можно было вычислить длину волны. Она оказалась действительно убывающей обратно пропорционально силе тока в соленоиде, и значение $\lambda \cdot i$ было найдено равным 0,310 для i , выраженного в амперах, и λ — в Å ,

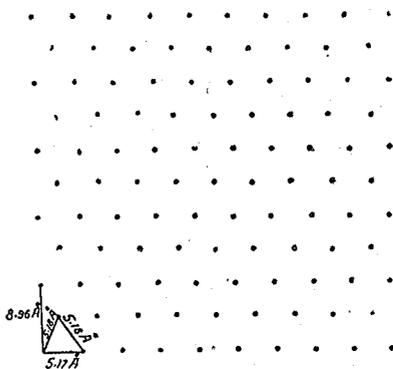


Рис. 3.

Как уже было указано, диффракционные явления вызывались листками слюды. К и кучи брал бесцветный экземпляр мусковита $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_2)_3$. Его кристаллическая структура была предварительно изучена с помощью рентгеновых лучей. Оказалось, что в плоскостях спайности молекулы расположены в виде прямоугольной сетки, в центре каждой клетки которой также находится по молекуле. Стороны этих клеток: $a = 5,17 \text{ Å}$, $b = 8,96 \text{ Å}$. Эту сетку можно рассматривать и иначе: как сеть равносторонних (приблизительно) треугольников, стороны которых $5,17 \text{ Å}$ (рис. 3). Третья ось кристалла образует с плоскостью первых двух осей угол, близкий к прямому ($84^\circ 10'$); расстояние между плоскостями спайности $c = 20,05 \text{ Å}$.

Для получения хороших снимков К и кучи брал тонкие слои слюды в 10^{-4} — 10^{-5} см толщиной. Наиболее тонкие из этих листочков не давали вовсе явлений цветов тонких пластинок; работа с ними была очень трудна, так как нелегко было укрепить их, не изгибая. Однако именно эти наиболее тонкие листки дали очень любопытные диффракционные картины. На рис. 4 воспроизведены две фотографии, полученные К и кучи. Мы видим на них сетки, подобные вышеописанной, т. е. как бы образованные системой правильных

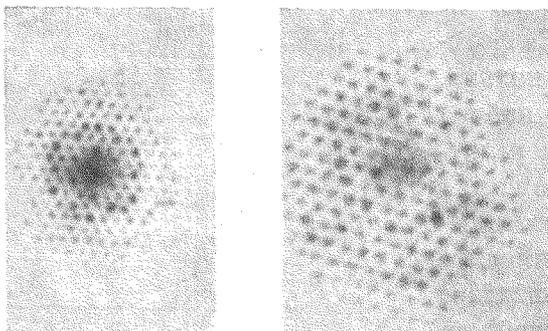


Рис. 4.

треугольников. Все точки такой сетки не могут удовлетворить трем условиям (6"), а потому эти снимки не являются диффракционной картиной Лауэ. Но их легко понять и истолковать, как результат диффракции электронов от дву-

мерной решетки; такую решетку образуют молекулы кристалла, лежащие в одной плоскости, например в плоскости спайности. В самом деле, мы видели, что пятна, получаемые от диффракции от двумерной решетки, должны лежать на двух взаимно-пересекающихся семействах гипербол. При $\lambda \ll d$, — а в нашем случае это именно и имеет место, — эти гиперболы почти не отличимы от прямых, и на фотографии мы должны увидеть сетку, образованную как бы пересечением двух пучков параллельных прямых, что и наблюдается. Измерив расстояние между точками на фотографии и зная λ , можно вычислить расстояние между молекулами d . К и кучи произвел такие измерения для разных длин волн; результаты приведены в таблице I. (См. табл. стр. 319.)

Среднее значение $d = 5,18 \text{ \AA} \pm 0,013 \text{ \AA}$, что находится в прекрасном согласии со значением $a = 5,17 \text{ \AA}$, измеренных помощью рентгеновских лучей; ошибка — 0,2%.

Ток i в А	Энергия электронов в кV	λ (Å)	d (Å) вычисленное
7,20	78,0	0,0432	5,15
6,80	69,9	0,0456	5,23
6,30	60,5	0,0492	5,18
5,50	46,5	0,0563	5,21
4,80	35,7	0,0646	5,19
4,40	29,8	0,0705	5,22
4,00	24,9	0,0775	5,10
3,80	22,4	0,0816	5,15
3,50	19,1	0,0886	5,13
3,00	14,1	0,1032	5,20

Таким образом, в этих фотографиях мы имеем несомненно дело с двумерным эффектом. Эффект Лауэ (трехмерный) здесь только намечается; мы узнаем его в тех намеках на круги, по которым группируются пятна одинаковой интенсивности. В листочках мусковита, с которыми были получены такие фотографии количество молекулярных слоев было порядка 50 ($1\ 000\ \text{Å}$ — толщина и $20\ \text{Å}$ — расстояние между слоями). Кикучи указывает, что этого количества слоев недостаточно, чтобы заставить исчезнуть все пятна, не удовлетворяющие уравнению (6').

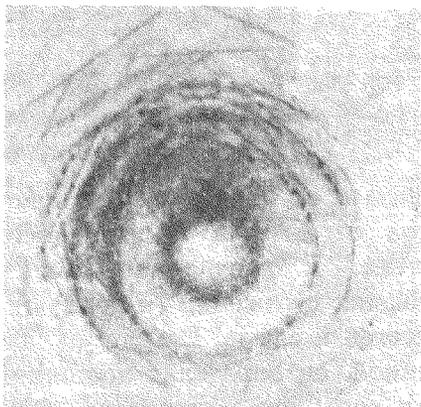


Рис. 5.

При переходе к более толстым листкам слюды двумерная картина исчезала, уступая место обычной картине Лауэ. Она выступает вполне законченно при толщине листка в 10^{-4} см; характерный пример дан на рис. 5. Мы видим здесь типичное для картины Лауэ расположение пятен, характеризующееся симметрией вращения относительно первичного пучка. Плоская параллелограмматическая сетка, так ярко выступающая на рис. 4, здесь отсутствует совершенно. Зато мы наблюдаем на этой фотографии еще одно любопыт-

ное явление: пары темных и светлых линий. Каждой отчетливо видимой темной линии отвечает параллельная ей светлая линия. Это явление аналогично наблюдавшемуся Рёзерфордом и Андраде⁹ при пропускании расходящегося пучка γ -лучей через кристалл каменной соли. Среди лучей, падающих на кристалл под различными углами, обязательно найдутся такие, которые с заданной кристаллографической плоскостью будут образовывать Брэгговские углы избирательного отражения (рис. 6). Эти лучи, отразившись, дадут на

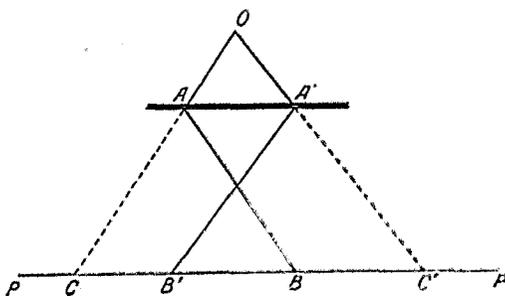


Рис. 6.

пластинке отражение (темное!) в точках B и B' ; в направлении же их первоначального распространения пройдет меньше энергии, чем в соседних направлениях, и мы получим на пластинках тень (светлую). По расстояниям между изображенным и

тенью и от пластинки до кристалла мы можем вычислить угол отражения; а зная постоянные кристаллической решетки — и длину волны. Кикучи различил в своих фотографиях отражения (и тени) от 30 с лишком различных плоскостей в слюде. Исходя из длины волны электронов, как данной, он определил постоянные для этих граней. Приводим часть его результатов. (См. табл. стр. 321.)

Поразительное совпадение с результатами измерения помощью рентгеновых лучей не оставляет никакого сомнения в правильности вышеизложенного толкования. Однако для того, чтобы такой эффект мог иметь место, нужен сильно расходящийся пучок лучей, а в опытах Кикучи расхождение падающего пучка было незначительно. Кикучи считает, что пучок становится (расходящимся) благодаря рассеянию электронов по мере движения их в кристалле. То обстоятельство, что эти пары линий получались со сравнительно толстыми листками слюды, подтверждает эту мысль. Кикучи сравнивает также относительные интенсивности различных

Таблица II.

Индекс групп	d (Å), измеренное:		Индекс групп	d (Å), измеренное:	
	по катодным лучам	по рентг. лучам		по катодным лучам	по рентг. лучам
(010)	9,00	8,98	(331)	1,50	1,49
(100)	5,16	5,13	(061)	1,48	1,48
(120)	3,43	3,39	(33 $\bar{1}$)	1,47	1,47
(130)	2,57	2,58	(161)	1,43	1,43
(131)	2,60	2,59	(261)	1,31	1,30
(201)	2,55	2,58	(171)	1,22	1,24
(132)	2,57	2,53	(353)	1,21	1,23
(20 $\bar{1}$)	2,49	2,52	(425)	1,23	1,22
(203)	2,50	2,49	(193)	0,97	0,97
(231)	1,95	1,96	(391)	0,88	0,86
(051)	1,78	1,79			

порядков для случаев электронных и рентгеновских волн; не приводя его таблицы, отметим только, что согласие качественное вполне удовлетворительное.

Нишикава и Кикучи⁹ повторили эти опыты, кроме слюды, также с кальцитом, топазом и цинковой обманкой. Во всех этих кристаллах наблюдались такие же явления, как и в слюде; совпадение результатов измерений с данными рентгеновского анализа также оказывалось полным.

Таким образом сейчас можно сказать, что с пучком электронов в кристаллах получены все те явления, какие мы наблюдали до сих пор с рентгеновскими лучами.

Более того, благодаря развитию и упрощению методики этих исследований, мы можем сейчас говорить о том, что в некоторых случаях для целей структурного анализа катодные лучи подходят не менее, если не более, чем рентгеновские. Гораздо более сильная поглощаемость катодных лучей по сравнению с рентгеновскими лучами той же длины волны дает возможность получать отчетливые „дебайеграммы“ с помощью электронов от таких тонких слоев вещества, которые вряд ли могли быть хорошо проанализированы рентгеновскими лучами. В этом отношении представляют интерес работы

М. Понта, напечатанные весной этого года¹¹. Этот ученый анализировал пучком катодных лучей тонкие слои окислов металлов 2-й группы, нанесенных на металлическую часть или край диафрагмы. Исследованы были ZnO, MgO и CdO; скорости электронов вариировались от 7 до 18 kV. По диаметрам диффракционных колец и скоростям электронов Понт вычислял постоянную d для различных плоскостей. Приведем результаты для ZnO (гексагональная система):

Таблица III.

		Грань	1010	1012	1120	1013	1122
d , измеренное в Å	$\left\{ \begin{array}{l} \text{рентг. катодными} \\ \text{лучами} \end{array} \right.$	$V = 13,92 \text{ kV}$	—	1,918	1,604	1,487	1,387
		$\lambda = 0,1038 \text{ Å}$					
		$V = 17,75 \text{ kV}$	2,816	1,918	1,627	1,480	1,380
		$\lambda = 0,0934 \text{ Å}$	2,815	1,916	1,62	1,482	1,380

Совпадение результатов — полное; средняя погрешность не превышает 1%. Во второй своей работе Понт еще улучшил точность, снизив величину отклонений от среднего до 0,3%. При этом исследователь подчеркивает экспериментальную простоту и сравнительную экономность работы: экспозиция не превышала 1—1½ часов, мощность трубки — 35 W при 17 kV. Любопытный результат одного из опытов Понта особенно ярко подчеркивает аналитические возможности катодных лучей. Именно, пропуская электроны через тонкий листочек золота, Понт получил диффракционное кольцо, отвечавшее $\lambda = 4,20 \text{ Å}$. Такой постоянной у золота нет. Она, однако, наблюдается при рентгеновском анализе парафина; и таким образом катодные лучи дали возможность обнаружить тонкий налет парафина, осевший в сосуде на золотой листочек.

В новой работе Джермера катодные волны также служат уже не целью, а орудием исследования. Именно, пользуясь ими, Джермер изучает структуру слоя газа, адсорбированного поверхностью металла. Как известно, такие

слои чрезвычайно сильно влияют на ясность диффракционной картины, полученной из решетки металла. Изложение этой работы, однако, выходит за пределы настоящей статьи.

§ 5. Во всех описанных выше опытах диффракционной решеткой для электронов служили кристаллы. Известно, что для получения явления диффракции рентгеновых лучей нет необходимости пользоваться обязательно теми естественными решетками, которые мы имеем в кристаллах. Комптон и Доан¹¹ показали, что можно получить диффракционный спектр рентгеновых лучей от обыкновенной оптической решетки, нарезанной на куске металла или стекла. Для этого нужно, чтобы лучи падали на решетку под очень малыми скользящими углами — меньшими, чем предельный угол полного внутреннего отражения.

Е. Рупп¹² использовал этот метод для измерения длин электронных волн. Условие (6) для очень малых углов принимает вид:

$$(\alpha^2 - \alpha_0^2) \frac{d}{2} = n\lambda \quad (8)$$

или, введя угол $\delta = \alpha - \alpha_0$ (угол между отраженным и диффрагированным лучами),

$$\frac{d}{2} \delta (\delta + 2\alpha_0) = n\lambda. \quad (8')$$

Из формул (8) и (8') видно, что при малой величине $\frac{\lambda}{d}$ выгодно, чтобы α_0 было как можно меньше. Поэтому Рупп пользовался скользящим падением: α_0 в его опытах не превышало нескольких минут. При таких обстоятельствах можно было работать с решеткой среднего качества. Рупп употреблял отражательную решетку из зеркального металла с 1300 линиями на 1 см ($d = 7,70 \times 10^{-4}$). Угол δ можно было определить, смерив на фотографии расстояние между изображениями отраженного и диффрагированного пучков электронов. Что же касается α_0 , то измерить его точно оказалось невозможным, а потому в уравнении (8) оказались неизвестными две величины: α_0 и λ . Если на снимках получалось только одно диффракционное изображение ($n = 1$), то

проверка формулы де-Бройля могла производиться только косвенно. Именно, λ вычислялась заранее по формуле (1'); варьируя напряжение, Рупп менял λ и δ , но α_0 должно было оставаться постоянным, так как положение решетки относительно падающего пучка электронов не менялось. Следовательно, критерием правильности формулы де-Бройля служило постоянство величины α_0 , вычисленной из данных опыта по формуле (8'). В тех случаях, когда на пластинке получалось более одного дифракционного изображения, для определения α_0 и λ Рупп имел более одного уравнения, и формула (1) могла измеряться непосредственно.

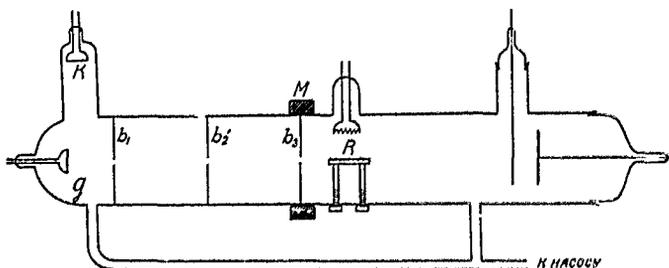


Рис. 7.

Прибор Руппа схематически изображен на рис. 7. Пучок электронов, испускаемых накаленным катодом k , двигался под действием электрического поля ко второму катоду g ; между этим последним и первой диафрагмой b_1 было наложено главное напряжение, заставлявшее электроны устремляться к b_1 *. Пройдя вслед за b_1 еще две диафрагмы b_2 и b_3 , пучок электронов попадал на дифракционную решетку R . В расстоянии 38,5 см от нее помещалась фотографическая пластинка, сенсibilизованная для электронов маслом. Диафрагмы были сделаны в виде щелей в 8 мм высотой и 0,1—0,2 мм шириной. Опыт показал, однако, что для получения резкого пятна на пластинке этого было недостаточно. Поэтому над диафрагмой b_3 помещался соленоид M , игравший роль „электронной линзы“, т. е. собиравший пучок электро-

* Накалывать непосредственно катод k было нельзя, так как испускаемый им свет заставил бы почернеть фотографическую пластинку.

нов „в фокус“ на фотографическую пластинку. Рупп производил свои опыты с электронами, прошедшими разность потенциалов в 70, 150 и 310 V; опыты, сделанные при 40 V, не дали никаких результатов. Мы приведем только результаты, полученные Руппом при обработке снимков, содержащих спектры трех порядков, и где, следовательно, α_0 и λ могли быть вычислены и проверены (таблица IV).

Таблица IV.

$$V = 150 \text{ V} (\lambda = 1,00 \text{ \AA}).$$

α_1	α_2	α_3	δ_1	δ_2	δ_3	$(\alpha_0)_1$	$(\alpha_0)_2$	$(\alpha_0)_3$	$\lambda (\text{\AA})$
1,30	2,05	2,60	3,38	5,34	6,80	2,15	2,20	2,30	$1,00 \pm 0,02$
1,16	1,9	2,5	3,00	4,95	6,5	} $2,98$ $\pm 0,05$	} $3,08$ $\pm 0,10$	} $3,03$ $\pm 0,10$	$1,00 \pm 0,03$
1,17	1,80	2,4	3,04	4,7	6,2				
1,12	1,80	2,47	2,90	4,7	6,4				
1,13	1,7	2,4	2,94	4,4	6,2				
1,08	1,8	2,4	2,7	4,7	6,2				

Полученное значение совершенно совпадает с вычисленным теоретически для 150 V; вероятная ошибка результата составляет всего 2% (во втором случае — 3%).

Описывая свои опыты, Рупп замечает, что отличие этих опытов от всех предыдущих заключается в том, что последние обнаружили диффракцию электронов от потенциальной решетки, тогда как у него была решетка, механически нацарапанная! Нам кажется, что такое противопоставление здесь неправильно. В обоих случаях „причиной“ диффракции служит периодический ход потенциала: в первом случае — в толще вещества, а во втором — на его поверхности.

Последнее обстоятельство привело Р. Гильша и Р. В. Поля²² к мысли — обнаружить диффракцию электронов от микроскопической модели потенциальной решетки. Для этой цели они натянули ряд проволок на равных расстояниях друг от друга; проволоки были заряжены попеременно плюсом и минусом. Такая решетка обладает полем электрического потенциала, периодически меняющегося в направлении, перпендикулярном к проволокам и лежащим в их плоскости. Толщина проволок была $2r = 0,1$ мм, расстояние

между ними $d=0,4$ мм; следовательно, период потенциальной решетки $D=2d=0,8$ мм. Разность потенциалов между соседними проволоками P варьировалась между 42—440 вольт; начальная скорость электронов была $E=670$ вольт. Если мы воспользуемся формулой (6) для определения первого угла диффракции электронной волны от такой решетки, то получим $\alpha=0,59 \cdot 10^{-7}$; такой ничтожный угол понятен, если вспомнить, что постоянная этой проволоочной решетки в миллионы раз отличается от постоянной кристалла. Однако, Гильш и Поль наблюдали на экране в расстоянии 15 см от решетки смещение пучка электронов на 34 мм, т. е. $\alpha=0,26$. Очевидно, что к волновым свойствам электричества это явление не должно иметь никакого отношения. И действительно, Бете⁽²³⁾ удалось дать естественный вывод этого явления из чисто классических представлений. Именно, рассчитав поле этой решетки по формуле Лапласа и движение в нем электронов, как заряженных частиц без всяких волновых свойств, просто по законам Ньютоновой механики, Бете нашел, что узкий пучок электронов, пройдя такую решетку, должен расщепиться на 2 приблизительно таких же узких пучка, отклоненных от первоначального на углы

$$\alpha = \pm \frac{\pi P}{4E \lg \frac{a}{\pi r}}$$

Подстановка в эту формулу вышеприведенных данных дает, что $\alpha=0,315$.

Согласие количественно не вполне удовлетворительное, но несомненно, что качественное объяснение явления Гильша и Поля мы имеем. Так, например из формулы Бете следует, что угол отклонения не должен зависеть от линейных размеров решетки, а только от ее структуры, т. е. от отношения промежутков между проволоками к их толщине. Если это отношение постоянно, то будут ли самые промежутки порядка сантиметра или микрона—это не существенно, угол отклонения будет тем же. Как раз такое свойство было подмечено Гильшем и Полем у открытого ими феномена, конечно, в более узких пределах. Другой

характерной особенностью его является зависимость угла отклонения от амплитуды колебаний потенциала, что также было замечено экспериментаторами. Оба эти свойства резко отличны от тех, которые мы приписываем диффракции электронных волн. Здесь угол отклонения сильно зависит от линейных размеров решетки и очень мало — от амплитуды колебаний потенциала. Что в случае макроскопической решетки волновой эффект не играет никакой роли — это мы видели. Наоборот, при движении электронов через атомную решетку он играет доминирующую роль, тогда как эффект Гильша и Поля, в свою очередь ступшевыается, благодаря сравнительной малости колебаний потенциала.

§ 6. Успех, которым увенчались поиски диффракции и отражения электронов, естественно заставил думать об обнаружении с катодными лучами других волновых феноменов. Непосредственно из уравнения Шрёдингера (5) следует, что должно существовать *преломление* катодных волн; они преломляются каждый раз, когда входят в среду с другим потенциалом. Если энергия электронов в первой среде была E , и потенциал второй среды отличен от потенциала первой

$$\text{на } V_0, \text{ то показатель преломления } \mu = \frac{w_1}{w_2} = \sqrt{\frac{E + V_0}{E}} \quad (9).$$

Сам по себе факт изменения направления пучка электронов, переходящих в область другого потенциала, ничего специфически волнового не представляет. Из области оптики можно напомнить, что корпускулярная теория света так же непринужденно объясняла явления преломления света, как и волновая теория. Однако преломление волн, кроме изменения направления фронта, связано также с изменением длины волны: если в первой среде длина волны — λ , то во второй среде — $\lambda_1 = \frac{\lambda}{\mu}$. Проверка этого соотношения представляет несомненный интерес для волновой теории. С другой стороны, измеряя μ , мы можем вычислить V_0 ; это сильно обогащает наши сведения о внутренней структуре кристалла, так как позволяет вывести ряд важных заключений, например, о числе электронов проводимости.

И в этом вопросе мы можем провести параллель с лучами Рентгена. Открытие преломления последних явилось результатом работ Стенстрема, заметившего систематические отступления реально наблюдаемых углов отражения рентгеновских лучей от значений, даваемых формулой Брэгга (7'). Эти отступления оказываются особенно значительными для первых спектров и убывают с повышением порядка спектра. Простое объяснение этому было дано Эвальдом. При выводе формулы (7') предполагается, что оптическая разность хода лучей, выходящих из двух соседних плоскостей решетки, равна геометрической разности хода ($2d \cos \gamma$); другими словами, — что скорость волны в кристалле та же, что и в пустоте. Отступления от формулы Брэгга прямо указывают на неправильность этой гипотезы и приводят нас к представлению о преломлении рентгеновских лучей.

Дэвиссон и Джермер, изучая углы селективного отражения электронов, также установили систематические отклонения от ожидавшихся величин. Они интерпретируют их как результат преломления электронных волн. Зависимость показателя преломления от скорости электронов получается такой, какой ее следует ожидать по теории: при возрастании скорости μ уменьшается и уже около 600 вольт становится неотличным от единицы.

Е. Рупп в уже упоминавшейся работе над рассеянием электронов тонкими металлическими пленками нашел, что радиусы Дебай-Шереровских колец, наблюдаемых им, совпадают с вычисленными теоретически только при том условии, что мы учтем преломление электронов в металле. Из своих наблюдений он выводит величины показателя преломления для разных скоростей электронов и разности потенциалов между внутренностью кристаллической решетки и внешним пространством V_0 (так называемый внутренний потенциал решетки). Приводим некоторые из его результатов. (См. табл. стр. 329.)

Для Ni Дэвиссон и Джермер нашли как среднее — $V_0 = 15$ вольт.

Результаты Руппа подверглись критике со стороны Г. П. Томсона²⁴ в следующем отношении. Рупп, обра-

Таблица 4.

Металл.	E (Volt)	μ	V_0 (Volt)
Ag	150	1,06	18 \pm 2
	180	1,05	18,5 \pm 2
	220	1,04	18,5 \pm 2
	280	1,03	18 \pm 2
Al	180	1,05	18 \pm 4
Cu	280	1,03	17 \pm 4
Au	290	1,03	17 \pm 3
Ni	220	1,05	20 \pm 5
Pb	280	1,02	11 \pm 5

батывая свои результаты, не учитывал преломления электронных волн при выходе их из пленки, а вводил показатель преломления только как фактор, укорачивающий длину волны при дифракционном процессе. По мнению Томсона, это непоследовательно. Рассматривая металлическую пленку как плоско-параллельную пластинку, он вывел формулу, которая давала численные результаты, неотличимые (в пределах погрешности опыта) от вычисленных без учета преломления вовсе. Этим подрывалось значение опытов Руппа, как доказательства преломления катодных волн металлов. Результатов Дэвиссона и Джермера критика Томсона, разумеется, не задевала. Однако в дальнейшей работе Рупп²⁵ выяснил, что те тонкие слои металлов, которыми Томсон и он пользовались для получения дифракционных картин, не обладают свойствами плоско-параллельных пластинок. В самом деле, при косом падении на такую пластинку, волны преломляются не только при выходе из нее, но и при входе в нее. В таком случае, при изменении угла падения все дифракционные углы должны смещаться определенным образом. Такие опыты Рупп производил; результат оказался отрицательным, т. е. правильного преломления у поверхностей металлической пленки не оказалось. Этот результат можно было интерпретировать

двойко: как доказательство отсутствия правильной поверхности у тонких металлических слоев или как доказательство отсутствия преломления электронов. Рупп встал на первую точку зрения и пытался в своих новых, более точных, наблюдениях, произведенных уже не фотографическим, а электрическим методом (в варианте, предложенном П. С. Тартаковским²⁷), определить внутренний потенциал металла. Результаты получились неясные: в одних случаях преломления не наблюдалось вовсе, в других получался внутренний потенциал порядка 12—17 вольт, но без всякой уверенности в действительности этой цифры. Таким образом из полемики между Руппом и Томсоном получился неоспоримый вывод, что для изучения преломления электронных волн поликристаллические пленки металла непригодны вследствие невыясненности их структуры. Как иллюстрацию этому можно привести результаты опытов М. В. Дэвиса²⁸, изучившего диффракцию электронов в слое кобальта и нашедшего для внутреннего потенциала явно неверное значение между 4—5 вольтами. Поэтому Рупп поступил совершенно правильно, отказавшись от этого пути и обратившись в следующей своей работе (26) к отражению от монокристаллических металлов, с которыми с самого начала работали Дэвиссон и Джермер.

Результаты этих опытов даны в извлечении в следующей таблице (см, стр. 331).

Результаты эти можно считать надежными с точностью до ± 3 вольта.

Обращаясь к их интерпретации, следует отметить, что введение показателя преломления в расчет углов селективного отражения представляет собой второе, более точное приближение к истинной картине движения электронов в кристалле. Стрэтт²⁰ и Бете²¹ решили более строго задачу о распространении электронной волны в кристаллической среде. Решение дается уравнением Шрёдингера (3), в котором потенциал V нужно выразить точно как функцию координат. Это можно сделать помощью уравнения Пуассона: $\Delta V = 4\pi\rho$. Но для этого нужно знать, как расположены: 1) заряды внутри атомов и 2) самые атомы друг относительно

Таблица 5.

Металл	E (вольт)	μ	V_0 (вольт)	Металл	E	μ	V_0	Металл	E	μ	V_0
Ni	67	1,12	17	Ag	48	1,15	15	Al	46	1,17	17
"	142	1,05	16	"	96	1,08	15	"	92	1,09	17
"	218	1,03	14	"	166	1,04	13	"	158	1,05	18
"		Среднее .	16	"		Среднее .	14	"		Среднее .	17
Cu	65	1,10	14	Au	45	1,16	16	Pb	32	1,15	10
"	125	1,06	15	"	92	1,09	16	"	62	1,09	10
"	208	1,03	13	"	160	1,04	13	"	105	1,06	12
"		Среднее .	14	"	237	1,03	(12)	"		Среднее .	11
						Среднее .	14				

друга. Последнее известно из структуры кристалла. Что касается первого, то Бете пользуется результатами волновой механики и, кроме того, вводит две упрощающие гипотезы: а) что связанные электроны располагаются в каждом атоме с шаровой симметрией и б) что электроны проводимости равномерно распределены по всему кристаллу. Опираясь на них, Бете вычисляет среднее значение внутреннего потенциала V_0 и его колебания, а отсюда и движение электронной волны. Оказывается, что вычисленные таким образом углы отражения еще несколько отклонены от тех, которые получаются при учете преломления; кроме того, отражение происходит не точно под определенным углом, а в некотором интервале углов. Это значит, что отраженный пучок имеет определенную угловую толщину, и его середина смещена относительно прежде вычисленного угла. По углу отражения мы определяем длину волны; в зависимости от степени приближения мы получим разные результаты. Бете приводит следующий расчет. В одном из опытов Дэвисона и Джермера получалось при скорости электронов в 160 V диффракционное изображение (622). Волновое число (число волн, укладывающихся в длине равной 2π), вычисленное по формуле Лауэ, оказывалось $= 6,80 \text{ \AA}^{-1}$. Если учесть показатель преломления, то оно уменьшалось на $0,32 \text{ \AA}^{-1}$, т. е. 5%, следующее приближение давало еще уменьшение на $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, т. е. 0,8%. Что касается ширины пучка, то выраженная в волновых числах, она оказалась равной $0,064 \text{ \AA}^{-1}$; следовательно, разрешающая способность кристалла для этих волн равна $\frac{6,80}{0,064} \approx 100$. Самую величину V_0 Бете находит равной 18,9V; при тех упрощенных предположениях, которые положены в основу вывода, совпадение с результатами Дэвисона и Джермера и Руппа нужно считать обнадеживающим.

Следует отметить, что в опытах Томсона, Кикучи и Понта влияния преломления и высших эффектов заметно не было, как и следовало ожидать при тех больших скоростях, с которыми работали эти исследователи.

Никакого влияния внутреннего потенциала металла не было заметно также в опытах Руппа с отражающей решеткой; это понятно, так как диффракция электронов здесь зависела от периодичности поверхностных свойств металла.

§ 7. Еще более интересным представляется вопрос о возможности обнаружить поляризацию электронных волн. Из первоначальной концепции волновой механики де-Бройля и Шрёдингера необходимость существования поляризации не следует. В уравнении Шрёдингера функция ψ — скаляр; следовательно, все направления для нее безразличны. Однако дальнейшее развитие квантовой механики привело к описанию движения электронов векторным полем. Новая формулировка этой теории, данная Дираком¹⁴, приводит непосредственно к выводу, что электрон, кроме заряда, обладает еще и магнитным моментом. Эта мысль, высказанная еще до появления квантовой механики, дала в применении к вопросам систематики спектров ряд хороших результатов. Но в таком случае пучок электронов, магнитные моменты которых распределены не хаотично по всем направлениям, а ориентированы в некоторых преимущественных направлениях, может в разных направлениях обладать различными свойствами, т. е. быть более или менее поляризованным.

Наиболее простой метод обнаружения этого эффекта поддается аналогии с оптикой. Пучок лучей естественного не поляризованного света, отразившись от какой-нибудь поверхности, оказывается частично (иногда полностью) поляризованным. Если отраженные лучи заставить отражаться вторично от другого зеркала, то, вращая последнее около падающего пучка, не меняя угла между ними, мы будем наблюдать периодические изменения интенсивности отраженных лучей; в течение одного полного оборота она два раза пройдет через максимум и два раза через минимум. Этот опыт и был проделан с пучком электронов целым рядом авторов.

Дэвиссон и Джермер¹⁵ заставляли пучок электронов падать под углом 45° на грань (111) кристалла никкеля. Отраженные от него электроны падали под тем же углом на вто-

рой кристалл. Вторично отраженные лучи собирались в фарадеев цилиндр, причем были приняты меры к тому, чтобы в него не попадали электроны, скорости которых заметно отличались от скорости исходного пучка, так как такие электроны могли иметь вторичное происхождение. Поэтому из 10^8 электронов, падавших на первый кристалл, в среднем только 2,5 электрона попадали в фарадеев цилиндр. Скорость электронов варьировалась от 10 до 150 V; селективное отражение получалось при 20,55, 75,103 и 120 V. При этих условиях отношение тока в коллекторе ($5 \cdot 10^{-12}$ A) к току на первый кристалл ($2 \cdot 10^{-4}$ A) не менялось даже на $\frac{1}{200}$ своей величины. Другими словами, поляризация электронного потока, если она и существует, в этих опытах не сказалась вовсе.

А. Ф. Иоффе и А. Н. Арсеньева¹⁶ проделали такие же опыты с зеркалами из стекла, латуни и стали — средами не монокристаллическими. Следовательно, в отличие от Дэвисона и Джермера эти исследователи работали не с селективным отражением. В коллектор собирались не только электроны, обладавшие скоростью, равной начальной, а все электроны, двигавшиеся под углом отражения, равным углу падения. Скорости электронов менялись в пределах от 80 до 6400 V. Иоффе и Арсеньева также пришли к отрицательному заключению.

Кокс, Мак Илрайз и Кэррельмайер⁽²⁰⁾ изучали поляризацию пучка β -лучей, испускаемых препаратом радия. Поляризатором и анализатором служили зеркала из поликристаллического золота; коллектором — счетчик Гейгера, в котором каждый попавший электрон вызывал изменение разрядного тока. Эти авторы нашли некоторый эффект поляризации, превышающий ошибки опыта. Однако самые источники ошибок довольно серьезны: 1) недостаточная защита от γ -лучей, испускаемых тем же препаратом, 2) сильное непостоянство характеристики разряда в счетчике; оба эти источника ошибок делают, по мнению Дэвисона и Джермера, ненадежными результаты названных трех авторов.

Ф. Вольф¹⁷ пользовался в качестве „поляризатора“ для пучка электронов не зеркалом, а магнитным полем. Квантовая механика требует, чтобы при движении электронов в магнитном поле их магнитный момент был ориентирован или по силовым линиям, или против силовых линий; ориентировка — наклонная или перпендикулярная к ним, — невозможна. Поэтому Вольф заставлял пучок электронов двигаться в магнитном поле, которое заодно служило и средством для их магнитного разложения, и часть, прошедшую через три диафрагмы, падать под углом в 45° на отражающую поверхность. Отражающий цилиндр с отшлифованной зеркальной поверхностью мог вращаться вокруг оси, совпадавшей с направлением падающего пучка; материалом для него служили: латунь, монокристалл меди и PS. Измерялось отношение числа воспринятых цилиндром электронов, вошедших в камеру D (это отношение, очевидно, дополнительно до единицы к коэффициенту отражения электронов). Никакой периодической зависимости от угла поворота цилиндра не получалось.

Наконец, Рупп¹⁸ объединил все эти опыты, проверив влияние трех факторов: 1) простого и селективного отражения, 2) отсутствия и наличия магнитного поля между зеркалами, 3) направления силовых линий магнитного поля (параллельно и перпендикулярно пути электронов). Только в одном из этих случаев получилась некоторая зависимость от поворота анализатора, которую можно было принять за ожидаемый эффект; но как раз в этом случае (избирательное отражение под углом 11° — третий порядок для 150 V) трудность точной центрировки всей установки была настолько велика, что ошибки, происходившие от дефектов последней, могли вполне покрыть наблюдаемый эффект.

Как общий итог этих исследований, нужно признать, что отражение электронов от твердого тела не дает нам возможности судить о поляризации электронов. Я. И. Френкель¹⁹ указал на то, что в этом случае было бы неосновательно ждать аналогии с оптикой. При всем том общем, что найдено между распространением света и движением электронов, в явлениях отражения есть и момент существенного разли-

чия — это пограничные условия. В то время как для электромагнитных волн на границе двух сред наблюдается скачок нормальной слагающей электрического вектора, для волн электронных квантовая механика требует, чтобы все функции, определяющие движение электронов, оставались непрерывными. Произведенный при этом математический подсчет показывает, действительно, что амплитуда отраженной волны не должна зависеть от ориентировки вектора падающей волны; другими словами, что коэффициент отражения не зависит от поляризации падающей волны.

К аналогичному заключению пришел и Дарвин⁽³⁰⁾.

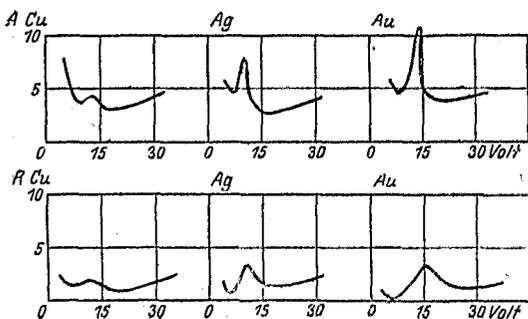


Рис. 8.

Именно он показал, что, в отличие от оптики, неполяризованный пучок электронов, падающий на поверхность твердого тела, отразится также неполяризованным. Из этих двух теоретических работ следует, что для электронов поверхность

твердого тела не может служить ни поляризатором, ни анализатором.

§ 8. Предыдущее изложение охватило работы, изучавшие ряд характерных волновых феноменов: отражение, преломление, диффракцию и поляризацию. Этим, однако, не исчерпывается все, что было сделано для выявления волновых свойств электронного пучка. Новые интересные данные были добыты Руппом весной этого года⁽³¹⁾. Исследованию было подвергнуто поглощение электронов различными металлами при разных скоростях электронов, которое затем сравнивалось с отражением их при тех же скоростях.

Рис. 8 дает нам представление о ходе этих явлений. По оси ординат в верхних кривых отложено $A = 1 - \frac{J}{J_0}$, где J_0 — количество электронов, достигших пластинки; J — коли-

чество электронов, прошедших пластинку без потери скорости; в нижних кривых отложено $R = \frac{J'}{J_0}$, где J' — количество электронов, отразившихся от пластинки без потери скорости. По оси абсцисс везде отложена скорость электронов в вольтах. Мы замечаем, что поглощение и отражение электронов имеют совершенно одинаковый ход в зависимости от скорости; максимумы обоих коэффициентов для всех изученных металлов совпадают. Этот факт соответствует известному в оптике закону, устанавливающему связь между селективным поглощением и отражением; так, например, максимум отражения для инфракрасных лучей („остаточные лучи“, Reststrahlen) есть в то же время максимум их поглощения.

Это предварительное сообщение Руппа добавляет новое звено к цепи тех доказательств, которыми современная экспериментальная физика подкрепила идеи де-Бройля и Шрёдингера.

ЛИТЕРАТУРА.

1. L. de-Broglie. *Phil. Mag.* 47, 446, 1924; см. также *Ondes et mouvement*.
2. Н. Н. Андреев. *УФН*, 7, 25, 1927.
3. E. Schrödinger. *Ann. der Phys.*, 76, 1926; он же — *Abhandlungen zur Wellenmechanik*, Leipzig, 1928, 7 A. Berth.
4. Davisson and Germer. *Nature*, 119, 558, 1927; *Phys Rev.* 30, 705, 1927.
5. G. P. Thomson. *Nature*, 1928, Dec. 2, p. 802; *Proc. Roy. Soc. A*, 117, 600, 1928.
6. E. Rupp. *Ann. der Phys.*, 85, 981, 1928.
7. Девиссон. *УФН*, 8, 483, 1928; П. С. Тартаковский, там же, 338.
8. S. Kikuchi. *Proc. Imp. Acad.*, 4, 354—356, 471—474, 1928, 5, 83—96, 1928; *Japan. Journ. of Physics*, V. 5, 83, 1928, № 2.
9. E. Rutherford and da C. Andrade *Phil. Mag.*, 28, 263, 1914.
10. S. Nishikawa and S. Kikuchi. *Proc. Imp. Acad.*, 4, 475, 1928.
11. M. Ponte. *Comptes Rendus*, 188, 1929, № 3, p. 241 и № 12, p. 909.
12. A. H. Compton and R. L. Doan. *Proc. Nat. Acad. Science*, 1925.
13. E. Rupp. *Z. f. Physik*, 52, 8, 1928, № 1—2.
14. P. A. M. Dirac. *Proc. Royal Soc. Febr. and March*, 1928.
15. Davisson and Germer, *Nature*, Nov. 1928, 809 (№ 3082).

16. A. Joffé et A. Arséniewa, Comptes Rendus, 188, p. 152, 1929, № 2.
 17. F. Wolf. Z. f. Physik, 52, 314, 1928, № 5-6.
 18. E. Rupp. Z. f. Physik, 53, 548, 1929, № 7-8.
 19. J. Frenkel. Comptes Rendus, 188, 153, 1929.
 20. M. J. O. Strutt. Ann. d. Phys. 1928.
 21. H. Bethe. Ann. d. Phys., 87, 55, 1928.
 22. R. Hilsch und R. W. Pohl. Göttin, 1928.
 23. H. Bethe. Z. f. Physik, 54, 703, 1929, № 19-10.
 24. G. P. Thomson. Phil. Mag., 1928.
 25. E. Rupp. Ann. d. Physik, 7, 773, 1929, H. 6.
 26. " " " " " " " " "
 27. И. С. Тартаковский, Изв. Академии наук СССР.
 28. Myrl. V. Davis. Nature, 123, 680, 1929, May 4.
 29. Cox, Mc. Ilwraith and Kurrelmayer, Proc. Nat. Acad. Sc., 14, 544, 1928.
 30. Darwin, Proc. Roy. Soc. 120, 631, 1928,
 31. E. Rupp, Naturwissenschaften, 17, 365, 1929, II. 20.
-

СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ¹⁾.

М. Вин, Г. Иоос, Э. Ланге.

I. М. Вин. (Иена). Об отклонении электролитов от закона Ома.

Еще совсем недавно казалось, что природа растворов и явлений, наблюдаемых при электролитической проводимости, была вполне выяснена классическими работами Вант-Гоффа, Аррениуса и Кольрауша. Электропроводность согласно этим работам определялась подвижностью ионов и степенью диссоциации. Согласование результатов электрических и осмотических измерений степени диссоциации, казалось, подтверждало лучше всего теорию диссоциации; она являлась таким образом основой учения об электролитических растворах. Все мы в течение десятилетий с радостью и гордостью излагали ее на наших лекциях.

Однако уже очень давно появились некоторые сомнения. Оказалось, что ход убывания эквивалентной электропроводности сильных электролитов несовместим с законом действия масс. Был разработан ряд теорий, основанных на предположении, что для сильных электролитов диссоциация является полной, а уменьшение эквивалентной электропроводности с концентрацией зависит от электростатических сил, с которыми ионы действуют друг на друга, повышающихся при более значительных концентрациях благодаря незначительным расстояниям ионов. В последние годы, после ряда не

¹⁾ Рефераты, прочитанные на 90-м съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Гамбурге в сентябре 1928 г. *Phys. Z. S.* 29 751, 1928.

вполне удачных попыток, Дебай и его сотрудники работали теорию, которая согласуется с наблюдением качественно и в широких пределах также и количественно. Подробнее эта теория будет доложена Иоосом¹⁾.

Дебаевская теория не оказалась пригодной для всестороннего усвоения, особенно химиками. Ясная и гибкая теория диссоциации, особенно если она дополнена в некоторых случаях столь же гибкими представлениями о гидролизе, комплексообразовании и т. д., вполне удовлетворяет теоретическим потребностям большинства химиков. Но как бы ни была удобна теория диссоциации, мы должны отойти от нее и в исследовательской работе, и в преподавании, если окажется, что она в основе неправильна.

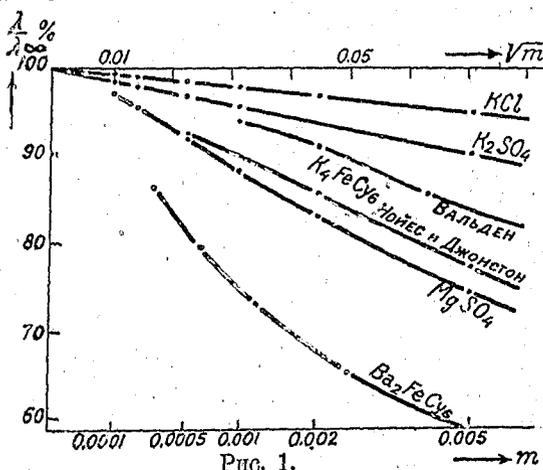
Вожди современной физической химии, например Нернст в последнем издании своего классического учебника теоретической химии, относятся к новой теории по меньшей мере холодно. Правда в своих новейших работах Нернст ведет расчеты уже с ее помощью и пытается только определить границы, с которых наряду с дебаевским эффектом, начинает сказываться также ассоциация. Такой знаток электролитических явлений, как Вальден, также в сущности настроен против дебаевской теории, что находит выражение в его статье, посвященной памяти Аррениуса. Он высказывает там мнение, что современная теория с ее более или менее сложными и чисто физическими вспомогательными представлениями все более и более удаляется от идеала Менделеева, по которому каждое общее решение в конечном счете должно учитывать химические соотношения наравне с физическими. В заключение Вальден сравнивает Аррениуса с Берцелиусом, к представлениям которого об электроположительных и электроотрицательных элементах, в конце концов снова вернулись и спрашивает в раздумьи: последует ли также и в учении об электролитических растворах когда-нибудь возврат к представлениям Аррениуса?

¹⁾ См. стр. 349.

Причина того, что определенное и ясное решение в вопросе о диссоциации затруднительно, заключается в невозможности достаточно надежных измерений зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации, к чему я сейчас и перейду. Для выбора между обоими пониманиями необходимы новые наблюдения, новые явления, которые могли бы действительно образовать пробный камень для теории. Если одна теория вполне может выяснить такие новые явления и даже способна их предвычислить, в то время, как другая беспомощно стоит перед ними, то выбор сделан. Подобные опыты возможны по различным направлениям. Сначала будет доложено об опытах относительно электропроводности, затем Г. Иоос покажет, насколько далеко теория способна объяснить новые явления, и в заключение Э. Ланге расскажет о калориметрических и оптических опытах, которые допускают сделать некоторые заключения о диссоциации.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ.

Изменение электропроводности с концентрацией было точно исследовано уже Кольраушем и многими другими, однако результаты установлены до некоторой степени надежно только для простейших электролитов с 1—1- и 1—2-валентными ионами¹⁾. Для электролитов с многовалентными ионами они очень неточны, хотя как раз



¹⁾ 1—1-валентными электролитами называются такие, которые состоят из одновалентных ионов, напр. NaCl, 1—2—из одно- и двухвалентных (K_2SO_4) 2—2—из двухвалентных ($MgSO_4$) и т. д. *Прим. пер.*

здесь, где изменения с концентрацией особенно велики, теория могла бы быть проверена лучше всего. Рис. 1 показывает процентное отклонение растворов различных концентраций сравнительно с электропроводностью при бесконечном разведении для электролитов с ионами различной валентности. За ординаты взята электропроводность в процентах λ_{∞} , за абсциссы — корень квадратный из эквивалентной концентрации. Только для электролитов с 1—1- и 1—2-валентными ионами кривая прямолинейна в боль-

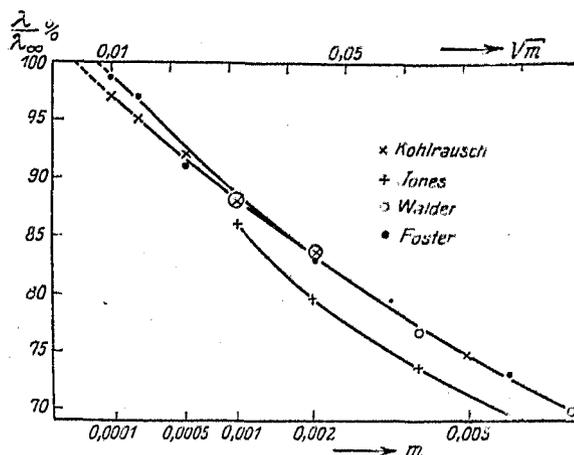


Рис. 2.

шой области концентраций. Для ионов более высокой валентности, например сернокислого магния, железисто-синеродистого калия, наблюдения с одной стороны очень неточны и кроме того прямая искривляется, причем кривизна начинается при тем больших разведениях, чем больше валентность иона. Кроме этого ясно видно, что часто экстраполяция наблюдений для очень разведенных растворов приводит не к значению 100, но к более высоким значениям; это является, вероятно, следствием изменений ионов (например гидролиза). Рис. 2 показывает, что эта неопределенность выступает даже при такой соли, как сернокислый магний. Из всего этого следует, что надежная и ясная проверка теории на основании этих измерений невозможна.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ЧАСТОТЫ И ОТ НАПРЯЖЕНИЯ ПОЛЯ.

При изучении электропроводности электролитов можно ожидать новых явлений в двух направлениях, прежде всего, если применять для измерения электропроводности переменный ток очень высокой частоты и исследовать — будет ли зависеть электропроводность и диэлектрическая постоянная от частот, примененных для измерений. Теория для этого случая была в недавнее время разработана Дебаем и Фалькенгагеном. Измерения еще находятся в самой начальной стадии, так как для очень высоких частот не существует еще никаких способов, которые допускали бы одновременно измерять с достаточной точностью электропроводность и диэлектрическую постоянную проводящих жидкостей. Предварительные измерения в Лейпцигском физическом институте подтвердили теорию.

Второе направление исследований состоит в том, что измеряют электропроводность электролитов в полях очень высокого напряжения, причем ионы получают очень большие скорости, и смотрят будут ли при этом происходить изменения электропроводности с напряжением. Последний вопрос разрабатывался в недавнее время мною и моими сотрудниками, и я хочу об этом вкратце доложить.

Мы привыкли, что ионы движутся в электролитах со скоростью улитки. Например, в поле 1 V/cm натрий-ион движется со скоростью $1,6 \text{ см}$ в час. Спрашивается: будет ли скорость ионов возрастать пропорционально полю до напряжений больших, чем $100\,000 \text{ V/cm}$, причем ионы достигнут скорости нескольких метров в секунду, и сохранит ли закон Ома свою силу для подобных скоростей? Трудности исследования заключаются в том, что при несколько большей длительности тока мощные тепловые эффекты и электролитическое разложение могли бы сделать невозможными всякие измерения. Остается таким образом только применить для этих измерений чрезвычайно короткие токи, для-

щиеся приблизительно одну миллионную секунды. Естественно, было бы хорошо, если бы высокое напряжение оставалось в продолжение этого короткого времени постоянным и имело бы форму сплошной линии рис. 3. Однако это к сожалению невозможно и остается только применить непродолжительные сильно затухающие разряды конденсатора, причем напряжение со временем изменяется примерно по пунктирной кривой рис. 3. При этом можно приблизительно вычислить среднее по времени от напряжения и поля. Толчкообразный ток, дававший напряжение,

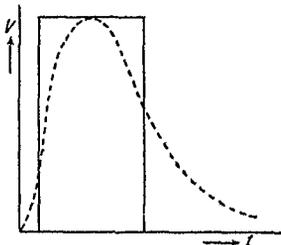


Рис. 3.

применялся одновременно и для измерения электропроводности, причем эффект тока измерялся с помощью термоэлемента или детектора (рис. 4).

Простейшим образом это осуществлялось, если исследуемое сопротивление включалось поочередно с некоторым другим независимым от напряжения сопротивлением и изменялось до тех пор, пока не получался одинаковый эффект тока. При повышении напряжения через увеличение искрового промежутка получалось изменение исследуемого сопротивления с напряжением.

Этот метод был усовершенствован И. Мальшем и мной до степени прецизионного метода, причем вместо наблюдения отброса был введен нулевой способ (рис. 5). Цепь тока разветвлялась: в одну цепь входило исследуемое сопротивление, в другую — служившее для сравнения. Обе ветви были связаны с одной ветвью бареттера; если они имели равные сопротивления, то в баретере

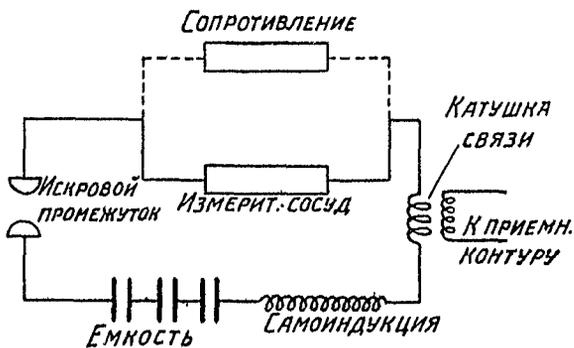


Рис. 4.

не наблюдалось никакого отброса гальванометра. Этот метод очень точен, им можно с уверенностью определить изменения в электропроводности равные 0,01% — точность, которой, как правило, едва ли можно надеяться достигнуть при методе моста Кольрауша.

Из этих измерений следует, что у электролитов всегда наступает увеличение электропровод-

ности при повышении напряжения. Наблюдались изменения до 50%. Ход изменений с усилением поля дан схематически для трех растворов с ионами различной валентности на рис. 6, причем напряжения поля нанесены как абсциссы.

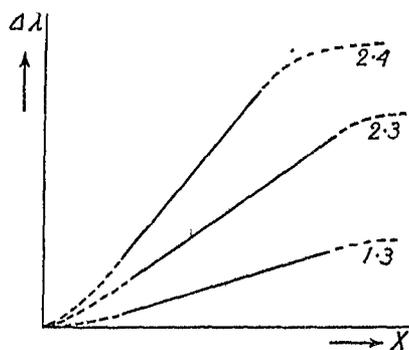


Рис. 6.

Электропроводность вначале медленно повышается вместе с полем (первая пунктирная часть кривой), затем следует приблизительно прямолинейная часть (на рисунке сплошная черта) и в заключение наступает снова загиб книзу (вторая пунктирная часть кривой). Обе пунктирные части имеют особый интерес. Первую пунктирную часть, т. е. действие относительно слабых по-

лей, можно представить эмпирически формулой вида:

$$\Delta\lambda = AX^2 (1 - LX^2),$$

где X обозначает напряжение поля. Константа A быстро растет с валентностью ионов и является тем большей, чем сильнее разведение, увеличиваясь также с уменьшением диэлектрической постоянной растворителя. Соответственно

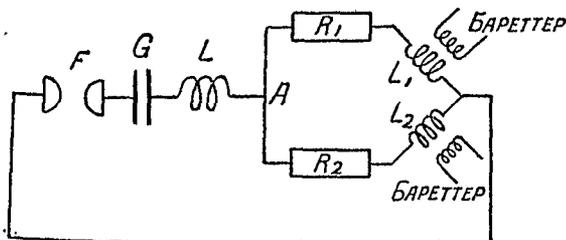


Рис. 5.

этому мы видим на рис. 6 более крутой подъем кривой для раствора с 2—4- и 2—3-валентными ионами, чем для раствора с 1—3-валентными.

В таблице 1 даны некоторые наблюдения и сравнены с эмпирической формулой:

$$A = z_1^2 z_2^2 \sqrt{\frac{z_0}{z}} \cdot 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ В/см.}$$

Видно, что эта формула представляет наблюдения до некоторой степени правильно.

ТАБЛИЦА I.

Соль	$z_1^2 z_2^2$	$A \cdot 10^9 \text{ (В/см)}^2$	
		$z = 0,001$	$z = 0,00025$
$\text{Li}_3 \text{Fe (CN)}_6$	9	0,51	0,88
формула	9	0,50	1,00
$\text{Li}_4 \text{Fe (CN)}_6$	16	0,91	2,00
FeSO_4	16	1,11	1,96
формула	16	0,90	1,80
$\text{Mg}_3 [\text{Fe (CN)}_6]_2$	36	2,63	5,10
формула	36	2,00	4,00
$\text{Mg}_2 [\text{Fe (CN)}_6]$	64	3,80	9,60
формула	64	3,50	7,10

В этой таблице z_1 и z_2 обозначают валентности ионов, входящих в состав данного электролита, и удельную электропроводность раствора, цифры, написанные в одной строке с химической формулой, дают эмпирическое значение константы A , нижние — вычисленные значения по только что приведенной формуле.

Эта первая часть особенно интересна, так как ее вполне можно сравнивать с теоретическими данными.

Теперь я перехожу к более сильным полям, т. е. к верхней пунктированной части кривой. Поле, при котором становится заметным загиб кривой вниз, в высокой степени зависит от концентрации. Этот загиб наступает тем раньше,

чем разведеннее раствор, так что в очень разведенных растворах подъем кривой сначала очень крут, но скоро делается покатым, в то время как в более концентрированных растворах подъем вначале невелик, но продолжается до очень сильных полей. Получается, следовательно, картина рис. 7; кривые пересекаются.

Увеличение проводимости с силой поля делается при сильных полях все слабее и кажется, что оно стремится к некоторому предельному значению. Для очень разведенных растворов это предельное значение достигается много

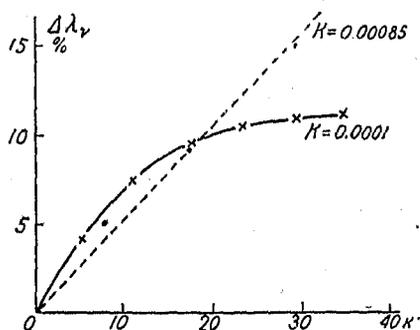


Рис. 7.

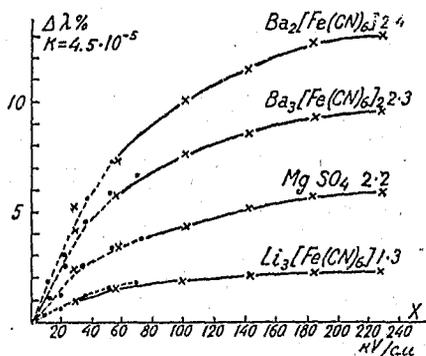


Рис. 8.

раньше и лежит ниже, чем при более концентрированных растворах. Из-за проскакивания искры я мог наблюдать предельный эффект только для очень разведенных растворов. При этом последние опыты подтвердили высказанное в одной более ранней работе предположение, что в пределах ошибок опыта предельное значение проводимости в очень сильных полях согласуется со значением проводимости при бесконечном разведении (λ_∞). Это обозначает, что при очень больших скоростях, причины, которые обуславливают падение эквивалентной электропроводности с концентрацией, исчезают. На рис. 8 я даю ход электропроводности при очень больших полях для четырех различных растворов. Видно, что предельные значения приблизительно достигнуты и что при более высоковалентных электролитах они лежат выше, чем при низковалентных. В таб.

лице II даны некоторые числа для предельного эффекта и наблюдаемые значения $\Delta\lambda_y$ сравнены с $\Delta\lambda_c$, полученных из измерения электропроводности при двух различных концентрациях. Если учесть ненадежность обоих способов измерения, согласование является достаточным.

Гемант¹⁾ недавно наблюдал у очень плохо проводящих жидкостей также повышение электропроводности с усилением поля. При ничтожной проводимости он мог, не опасаясь слишком большого выделения джоулевого тепла, или электролиза, долгое время действовать сильными полями. Таким образом он мог отделить измерение электропроводности и получения сильного поля друг от друга. При этом выяснился важный для теории факт, что увеличение электропроводности наступает только тогда, когда сильное поле направлено одинаково с напряжением, служащим для измерения, и не наступает, если поле и напряжение направлены перпендикулярно друг к другу.

Таблица II.

$$z = 2,3 \cdot 10^{-3}$$

Соль	$Z_1 Z_2$	$m \cdot 10^3$	$\Delta\lambda_y$	$\Delta\lambda_c$
$Li_3 Fe (CN)_6$	1,3	0,18	2,8 %	2,4 %
$Mg SO_4$	2,2	0,21	4,0 %	5,3 %
$Ba_3 [Fe (CN)_6]_2$	2,3	0,15	6,2 %	7,0 %

$$z = 9,2 \cdot 10^{-3}$$

Соль	$Z_1 Z_2$	$m \cdot 10^3$	$\Delta\lambda_y$	$\Delta\lambda_c$
$Li_3 Fe (CN)_6$	1,3	0,74	5,5 %	4,9 %
$Mg SO_4$	2,2	0,93	9,0 %	11,2 %
$Ba_3 [Fe (CN)_6]_2$	2,3	0,73	14,2 %	15,0 %

В заключение сопоставим новые явления еще раз:

¹⁾ А. Гемант, Phys. ZS. 29, 289, 1928.

При электролитической проводимости наступает всегда увеличение электропроводности с полем. В более слабых полях это увеличение вначале пропорционально квадрату поля. Коэффициент пропорциональности растет приблизительно параллельно квадрату произведения валентностей и является большим при малых диэлектрических постоянных и более низких концентрациях. При очень больших полях электропроводность стремится к некоторому предельному значению, которое достигается тем раньше, чем больше разведение. Это предельное значение в пределах ошибок опыта совпадает с электропроводностью при бесконечном разведении. Если поле перпендикулярно к напряжению, применяемому для измерения электропроводности, то увеличения электропроводности не наступает.

Все эти разнообразные явления должны объясниться истинной теорией растворов электролитов качественно, а насколько возможно и количественно. Насколько это действительно так, покажет в своем докладе Г. Иоос.

И. Г. Иоос (Иена). Теоретическое объяснение зависимости электролитической проводимости от напряжения и частоты тока.

Как уже упоминалось раньше, теория диссоциации электролитов не дает никакого способа даже для качественного объяснения зависимости электролитической проводимости от напряжения поля и для зависимости этого эффекта от валентности ионов, диэлектрической постоянной растворителя и концентрации. Напротив, на основании новых представлений об электропроводности, принимающих, в противоположность классической теории диссоциации, в качестве основной причины зависимости электропроводности от концентрации у сильных электролитов взаимную связь ионов вследствие их электростатических взаимодействий, достигается подробное теоретическое объяснение зависимости электропроводности от напряжения и частоты. Теперь я должен несколько ближе остановиться на основных мыслях новой теории электролитов, чтобы получить некоторый масштаб, насколько численный расчет рассматриваемого эффекта можно расценивать как подтверждение теории,

так как согласование между теорией и опытом расценивается, смотря по числу введенных произвольных постоянных, различно. Эти основания теории совершенно ясны и находятся вне всякого сомнения: мы рассматриваем ионы, как шары, которые движутся под влиянием приложенного поля в растворителе, обладающем внутренним трением, и обращаем внимание исключительно на то, чем раньше пренебрегали: именно, — на то, что ионы являются носителями электрических зарядов, вследствие чего они должны действовать друг на друга с некоторыми силами. Что эти электростатические силы не очень малы, можно судить по такой маленькой шуточной задаче: разделим моль каменной соли на ионы и удалим противоположные ионы на расстояние земных полюсов; тогда, как легко подсчитать, все же будет существовать сила притяжения, в круглых цифрах равная 50 000 кг. Но насколько ясна физическая сущность, настолько трудна математическая обработка вопроса об этих междуионных силах. В 1923 г. в первый раз Дебай и Гюккель нашли путь, который, с одной стороны, можно было преодолеть математически и который, с другой стороны, несмотря на неизбежные упрощения, не искажал естественной картины явления.

Когда мы представляем себе наглядно расположение ионов в растворе соли, то мы думаем, что это распределение при комнатной температуре еще не слишком отличается от наступающего при абсолютном нуле расположения, соответствующего наименьшей электростатической энергии. Это расположение мы можем яснее всего представить себе на кристаллической решетке типа каменной соли. Характерно, что в непосредственном соседстве с некоторым определенным ионом находятся ионы противоположного знака. Представляя себе это расположение несколько искаженным, мы приходим к картине расположения ионов в электролитах. Великая заслуга Дебая и Гюккеля, которые впервые сделали силовые действия в такой сложной системе доступными для расчетов, состоит в следующем: воображая себе при наличии многих положительных ионов расположение окружающих их положительных и отрицательных ионов закрепленным, мы можем образовать некоторое среднее

распределение зарядов, которое соответствует некоторому непрерывному отрицательному пространственному заряду, убывающему с расстоянием. Дальше мы будем вести расчеты только с этим средним непрерывным зарядом. Таким образом становится возможным применить для области, окружающей некоторый выбранный нами ион, заимствованные из физики континуума понятия „потенциал, плотность пространственного заряда“. При движении иона пространственный заряд, окружающий ион, действует на него силами двух родов: первой является стоксовская сила трения растворителя, связанная с его увеличением, которая убывает с расстоянием, но простирается далеко за пределы собственно радиуса иона. Если бы вокруг положительного иона в среднем находилось одинаковое число положительных и отрицательных ионов, то возникшее течение около самого рассматриваемого иона совершенно уничтожилось бы. Но, благодаря избытку противоположных зарядов, составляющая, противоположная движению положительных ионов, перевешивает, что действует таким образом, как будто сопротивление трению увеличилось. Эту первую добавочную силу мы будем называть электрофоретической силой. Еще важнее вторая сила, причина появления которой лежит в конечности времени образования ионной атмосферы. Если сначала мы представим себе эту атмосферу очень инертной, так, что она обладает шаровой симметрией, существовавшей еще во время t тогда, когда ион за интервал Δt продвинулся на известное расстояние вперед, то мы увидим, что сзади него будет находиться некоторый избыточный отрицательный заряд, вызывающий появление некоторой тормозящей силы. Силу, вызванную этим отставанием пространственного заряда, мы назовем силой релаксации. Дебай и Гюккель составляют дифференциальные уравнения для образования пространственного заряда, но сейчас же ограничиваются только интересующим их стационарным состоянием, при котором пространственный заряд, рассматриваемый с движущегося иона, сохраняет свое расположение. Приближенная интеграция этих очень сложных уравнений дает как для электрофоретической, так и для релаксационной силы значение,

пропорциональное скорости иона и, следовательно, — приложенной силе поля; иначе говоря, закон Ома, пропорциональность между силой поля и током, обусловливаемым скоростью ионов, в первом приближении не нарушается ионными силами. Но ясно, что при повышении точности вычислений можно ожидать отклонений от этой пропорциональности. Главным результатом вычислений Дебая и Гюккеля является вывод эмпирического предельного закона Кольрауша, по которому для очень разведенных растворов убывание электропроводности, т. е. относительное отклонение эквивалентной электропроводности от значения электропроводности при бесконечном разведении, пропорционально корню квадратному из концентрации, в то время как теория диссоциации требует, благодаря закону действия масс, пропорциональности с первой степенью концентрации. Что касается численной проверки дебаевских расчетов, то заметим, что его формулы содержат еще некоторую произвольную константу, именно введенный для вычисления электрофоретической силы ионный радиус, который не идентичен с радиусом, вычисляемым из подвижности иона по стоксовскому закону. Численная проверка поэтому состоит в том, что для этих радиусов получаются приемлемые значения, т. е. числа порядка 10^{-8} , что наблюдается и на самом деле.

Теперь надлежит рассмотреть с точки зрения теории Дебая-Гюккеля наблюдаемое Вином увеличение электропроводности при больших напряжениях. Качественно такого эффекта можно ожидать по следующим основаниям: вообразим себе, что ионная атмосфера очень инертна и ион внезапно смещен на большое расстояние дальше, тогда ее влияние в этом направлении очень незначительно и исчезает при достаточно больших расстояниях. Эти рассуждения, которые в такой форме имеют некоторое подобие с историей об Ахилле и черепахе, стали бы законными, если бы мы знали что-нибудь количественное о времени образования ионной атмосферы, что теперь достигнуто вычислениями Дебая и Фалькенгагена, разбираемыми позже. Можно однако ожидать, что исходящая от ионной атмосферы тор-

мозаичная сила растет не в такой же степени, как скорость иона, и это следует строго, если вычислить ближайшее приближенное решение дифференциальных уравнений Дебая и Гюккеля: получаются, по крайней мере качественно, все существенные черты наблюдаемого явления как зависимость эффекта напряжения от концентрации, валентности ионов и диэлектрической постоянной растворителя. Что касается зависимости от силы поля, то теория не дает наблюдаемой линейной зависимости. Но можно показать, что наблюдаемая кривая является касательной к некоторой интегральной кривой, и дальнейшие измерения при относительно малых напряжениях дают действительно требуемый теорией ход.

Эти вычисления были между тем значительно упрощены г-жей Блюментритт на основании произведенных Л. Онзагером ¹⁾ улучшений расчетов Дебая-Гюккеля. Теория Дебая-Гюккеля содержит в одном месте маленькую непоследовательность: образование и изменение ионной атмосферы по существу обусловлено тепловым движением. Но для рассматриваемого иона оно не учитывается, так как предполагается, что он движется прямо по направлению поля. По сравнению Дебая такой ион подобен очень тяжелому, толстому человеку, который прокладывает себе путь через беспорядочно толкующуюся толпу. Такое выделение рассматриваемого иона из остальных неправильно. Этот человек, благодаря тому, что он обладает массой ничуть не большей, чем толкающиеся люди, сам сбивается то туда, то сюда, и это зигзагообразное движение значительно изменяет расчеты. Теория, улучшенная таким образом, делает излишним введение собственно электрофретического радиуса,—получается очень хорошее согласование, если вести расчет только с радиусом, оцениваемым по закону Стокса из сопротивления трения среды. Благодаря этому окончательные формулы Онзагера, которые не изменяют уже упоминавшегося результата дебаевской теории, закона квадратных корней, не содержат никаких индиви-

¹⁾ L. Onsager, Phys. ZS. 27, 388, 1926; 28, 277, 1927.

дуальных констант, кроме подвижности при бесконечном разведении, из которой посредством стоксовского закона получается радиус. Если взять за основу дифференциальные уравнения Онзагера, то получается для зависимости электропроводности от напряжения следующая окончательная формула: изображая эту зависимость от напряжения формулой с двумя постоянными:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = AX^2 (1 - \mathfrak{B}X^2)$$

для коэффициентов мы будем иметь

$$A = 6,61 \cdot 10^{-5} \frac{z_1 z_2 (z_1 + z_2)^{1,5}}{T^{2,5} \sqrt{D} \sqrt{\eta} f_\lambda} \cdot \frac{q^{2,5}}{(1-q)^3} K_1 + \\ + 6,3 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{z_1 z_2 \sqrt{z_1 + z_2} q^{1,5} \sqrt{D}}{T^{1,5} \sqrt{\eta} (1 + \sqrt{q})^2 \Lambda \xi}$$

$$K_1 = -0,2 \sqrt{b} + 0,075 + 0,15q - 0,025q^2$$

$$q = \frac{z_2 \rho_1 + z_1 \rho_2}{(z_1 + z_2) (\rho_1 + \rho_2)}; \mathfrak{B} = 1,09 \cdot 10^{-11} \frac{D (z_1 + z_2) q K_2}{T \eta (1-q)^2 K_1}$$

$$K_2 = -0,00558 + 0,06696q + 0,10045q^2 - 0,02232q^3 + \\ + 0,00335q^4 - 0,14286q^{1,5}$$

Здесь обозначают: T — абсолютную температуру, D — диэлектрическую постоянную, η — эквивалентную концентрацию на литр, z_i — валентность ионов, ρ_i — их постоянную трения при бесконечном разведении (т. е. обратные значения подвижностей), $f_\lambda = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$; Λ_∞ — эквивалентную электропроводность при бесконечно-большом разведении, ξ — вязкость растворителя.

Как видно, сюда не входит более никаких индивидуальных постоянных, кроме подвижности ионов, которая может быть измерена. Численное согласование с результатами Вина, которое можно показать на любом произвольно выбранном примере, хорошо настолько, насколько это можно ожидать для теории при таких больших упрощениях.

ЧИСЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФИЦИЕНТОВ A И B ДЛЯ
ЭФФЕКТА НАПРЯЖЕНИЯ.

Соль (в H_2O)	Эквивалентная концентрация $\eta \times 1000$	$A \cdot 10^{11}$		$B \cdot 10^{11}$	
		вычисл.	наблюд.	вычисл.	наблюд.
$MgSO_4$	6,05	1,12	1,49	1,25	1,7
	2,72	1,50	1,96	2,78	2,3
	1,27	2,04	2,5	5,95	6,0
$K_4 Fe (CN)_6$	3,63	1,07	0,88	2,14	2,3
	1,72	1,48	1,17	4,51	2,9
$Ba_3 [Fe (CN)_6]_2$	0,83	2,05	(0,82)	9,36	(3,8)
	5,15	3,19	3,9	1,67	2,1
	2,25	4,16	5,1	3,82	4,5
$Ba_2 Fe (CN)_6$	0,94	5,42	5,6	9,15	7,5
	5,75	4,20	6,6	2,25	3,2
	2,60	5,54	10,9	4,98	3,9
KJ в ацетоне	1,08	7,20	(11,6)	11,9	(6,9)
	8,33	1,82	1,5	1,04	3,0
	3,44	2,38	1,9	2,5	3,0
	1,51	3,18	2,3	5,7	3,5

Что доказывает нам это согласование между теорией и опытом? Оно показывает, что вычисление ионных сил было проведено правильно: потому что почти количественный подсчет при таких сложных явлениях, как измеряемые при виновских опытах, чего-нибудь да стоит. На следующий за этим вопрос: насколько далеко действительно диссоциированы растворы сильных электролитов, если учесть дебаевские силы? — эти результаты не дают никакого ответа. Дело в том, что существующая, может быть недиссоциированная, часть не играет здесь вообще никакой роли. Однако теория указывает путь, который может привести по крайней мере принципиально к решению этого вопроса, хотя на дороге имеются многие экспериментальные трудности. Именно мы должны искать такие условия, при которых ионные силы исчезают. Измеренная при таких условиях разность электропроводностей при конечном и бесконечном разведении дает тогда действительно меру для количества существующих недиссоциированных молекул. Но прежде, чем я буду гово-

речь об этих условиях, я желал бы несколько остановиться на определении „диссоциированный“ и „недиссоциированный“, чтобы получить четкие основания для дискуссии. В старой теории диссоциации представляли в растворе NaCl рядом с ионами настоящие молекулы точно так, как бы представляя себе и твердую соль, построенную из молекул. Но с тех пор, как стало известно, что решетка твердой соли является ионной решеткой, можно сомневаться в существовании настоящих молекул NaCl в растворе. Однако мы знаем из измерений плотности пара Нернстом, что пар этой соли двухатомен, так что не исключена и возможность существования таких молекулярных образований в растворе. Эти молекулярные образования электростатически непонятны, электростатика всегда привела бы снова к ионной атмосфере, скорее дело идет здесь о прерывных квантообразных изменениях, которые теперь стали доступнее пониманию при помощи квантовой механики, благодаря работам Гейтлера и Лондона¹⁾. Только такие истинно химические молекулы определенного состава могут считаться за молекулы, когда речь идет о степени ассоциации. Более значительные, электростатически связанные, образования в принципе всегда подчиняются дебаевской теории. В этом отношении Бьеррум²⁾, как он утверждает во многих местах, признает свои ассоциированные ионные агрегаты только как вычислительные, вспомогательные величины, но не как истинные химические молекулы. С другой стороны, никто не опровергает существования истинных химических молекул в слабых электролитах, особенно при органических солях, и непрерывность природы позволяет ожидать, что подобные образования в малых количествах существуют также и в сильных электролитах. Попыткам, делавшимся до сих пор из опытов, в которых действуют ионные силы, учитывая действие этих сил, получить из необъясняемого этими силами изменения электропроводности степень диссоциации присуща значительная ненадежность. Не всякое отклонение

¹⁾ Ср., напр., статью Лондона УФН, т. IX, вып. 2. 1929. *Ред.*

²⁾ N. Bjerrum, *Ergebn. d. exakten Naturwissenschaften*. 5, 125, 1926 (ср. УФН, 7, 269, 1927).

от дебаевского закона квадратного корня для зависимости от концентрации можно свалить на существование ассоциированной части, скорее этот закон представляет только первое приближение для очень разведенных растворов. Поэтому нужно, при переходе к концентрированным растворам, дифференциальные уравнения Дебая-Гюккеля и Онзагера развить дальше в отношении концентрации. Такой расчет был произведен Редлихом¹⁾ на основании первоначальных уравнений Дебая-Гюккеля. Он пришел к выводу, что для щелочно-галоидных солей полная диссоциация существует до 0,1 молярных растворов. Но точность вычислений, основанных на первоначальных уравнениях Дебая-Гюккеля, в которые входит электрофоретический ионный радиус, недостаточна, чтобы исключить малые степени ассоциации (порядка одного процента).

Напротив, совершенно свободно от гипотез следующее рассуждение, которое для оценки истинной степени диссоциации применил Онзагер²⁾ и независимо от него, несколько позже, Нернст³⁾: если мы имеем две соли с одинаковой проводимостью при бесконечном разведении и одинаковыми числами переноса, то для обеих солей все входящие в ионные силы величины равны. Поэтому отклонения в электропроводности, оказывающиеся при больших концентрациях, нужно отнести за счет химических изменений. Онзагер и проводит такое сравнение. Соли, рассматриваемые им, не строго идентичны и, если можно сомневаться, не обуславливаются ли индивидуальные отклонения щелочно-галоидных соединений этими малыми различиями, то вне всяких сомнений стоит аномальный ход кривой для солей таллия, для которых давно было известно, что они в водных растворах образуют сложные комплексы⁴⁾. Нернст

1) O. Redlich, Phys. ZS. 26, 199, 1925; 27, 528. 1926.

2) L. Onsager, Phys. ZS. 28, 295 Fig. 6, 1927.

3) W. Nernst, Berl. Ber. 19. I. 1928.

4) Возникают ли при увеличении концентрации нейтральные молекулы или более многозначные ионы, которые также понижают электропроводность благодаря их большому стоковскому сопротивлению, решить трудно.

дошел до гораздо больших концентраций и дает для 0,1 молярных растворов следующие степени ассоциации:

KJ	KBr	KCl	KbCl	CsCl	KNO ₃	TiNO ₃
1,1	1,7	(2)	2,6	3,1	5,2	11,1

По старой теории:

11	12	12	18	13	15	21,6
----	----	----	----	----	----	------

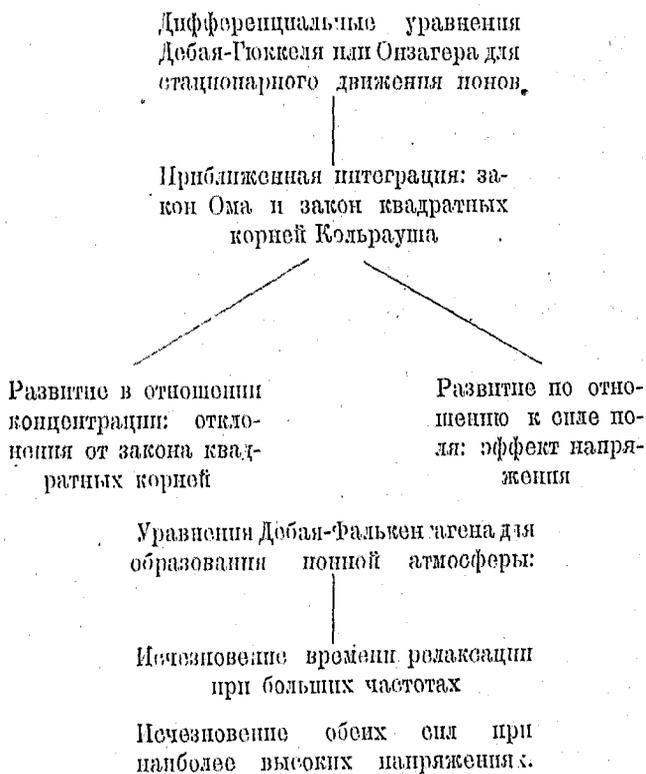
В основе этих чисел лежит полученное из теплоты разведения значение 98% диссоциации 0,1 молярного раствора KCl. Ниже стоят степени ассоциации, следующие из старой теории. В следующем докладе будет обсужден вопрос, насколько достоверны полученные из теплот разбавления степени ассоциации, при помощи которых впервые было достигнуто нормирование верхних чисел. Однако принято, что теория указывает нам путь к прямому определению, причем она позволяет указать условия, при которых ионная сила исчезает. Дебай и Фалькенгаген¹⁾ в двух больших работах, появившихся в нынешнем году, вычислили время, которое требуется для образования ионной атмосферы. Естественно, эта задача математически еще много сложнее, чем вычисление распределения ионной атмосферы в стационарном состоянии. Главный результат заключается в том, что время образования имеет порядок $10^{-10}/m$ сек (m — молярная концентрация). Если мы наложим переменное напряжение, частота которого больше, чем это время, то качественно уже видно, что время релаксации будет меньше и при очень быстрых изменениях совершенно исчезает. Так как мы представляем себе ионную атмосферу покоящейся, то она действует тормозяще при уходе иона и в такой же степени ускоряюще при его возвращении к прежнему месту. Электрофоретическая сила по существу, напротив, независима от частоты, так как связь через трение между ионами и приводящее к электрофоретической силе решеткоподобное распределение не имеет дела с временем образования атмосферы.

Но знание времени релаксации имеет важность также и для эффекта напряжения. Когда мы переходим к очень мощным полям, при которых скорость иона имеет порядок

¹⁾ P. Debye u. H. Falkenhagen, Phys. ZS. 29, 121, 401 (1928).

1 м/сек, то ион уже через время, равное части времени образования атмосферы, находится совершенно вне ее области, т. е. при больших скоростях характерное распределение вообще более не образуется и исчезает как релаксационная, так и электрофоретическая сила. Следовательно, при самых больших полях измеряется проводимость, свободная от ионных сил. Конечно и здесь нельзя идти бесконечно далеко, уже хотя бы благодаря искровому пробою, иначе мы достигнем скоростей, при которых, по гидродинамике, Стоксовский закон должен быть изменен. При скоростях 1 м/сек эта поправка равна по вычислениям Озена 0,1%.

Если вы позволите, я в заключение схематически еще один раз повторю, каким образом можно развить законченную картину электропроводности в смысле более тонких явлений из основного предположения о существовании ионной атмосферы и вызываемых ею сил:



III. Э. Ланге (Мюнхен). Новые термохимические и рефрактометрические исследования в области сильных электролитов.

Когда великий исследователь в области электролитов, Сванте-Аррениус (1)¹⁾, 41 год тому назад формулировал свою все перевернувшую теорию электролитической диссоциации, он совершенно не предчувствовал, что 40 лет спустя, вопреки значительным успехам в этой области, все еще горячо будут обсуждаться основные вопросы о природе растворов электролитов. Я желал бы выделить кроме него еще некоторые имена, наиболее характерные для различных фазисов развития теории. Вант-Гофф (2) создал основы теории, где он учил нас применять законы идеальных газов к так называемым идеально разведенным растворам. Потом пришел Аррениус (1), учение которого о том, что более или менее значительная часть растворенного электролита распадается на ионы, и в настоящее время еще сохранило силу для так называемых слабых, т. е. мало диссоциированных, электролитов, и приводит к применению закона действующих масс в его первоначальной форме к зависимости степени диссоциации от концентрации. Я назову также Н. Бьеррума (3) и Г. Н. Льюиса (4), создавших термодинамические понятия, тесно связанные с высказанным впервые Сезерлэндом (5) представлением о междуионных силах, действующих между возникающими, благодаря полной диссоциации, ионами. Наконец нужно упомянуть П. Дебая (6), которому вместе с Гюккелем впервые удалось развить для таких практически вполне диссоциированных электролитов количественную теорию, вполне применимую, по крайней мере, в области очень разведенных растворов. В настоящее время исследуется вопрос о том, насколько можно объяснить экспериментально определяемые свойства растворов, в первую очередь умеренно концентрированных, только на основании представлений о таких междуионных силах, или же следует учесть и другие факторы, в особенности существование недиссоциированной части. Уже Бьеррум (7)

¹⁾ Цифры в скобках относятся к указателю литературы в конце статьи.

думал, что можно лучше вычислять коэффициенты активности при помощи представления об ассоциации ионов. Затем К. Фаянс (8) пришел, в несколько иной форме, к предположению о неполной диссоциации в результате рефрактометрических измерений. Еще раньше Нернст высказал такое же предположение на основании термохимических измерений. Сюда же относятся также и опубликованные недавно Гальбаном (10) работы о спектрах поглощения растворов.

Я хотел бы выделить из этого обширного теоретического и экспериментального материала две области, разработка которых падает на недавнее время: термохимию растворов электролитов, где дело идет главным образом о вычислении и измерении интегральных теплот разбавления, более или менее слабых растворов электролитов, о чем я буду говорить в первой части моего реферата.

Во второй части я хотел бы остановиться на некоторых оптических исследованиях, прежде всего Фаянса и его сотрудников (11), в которых на основании зависимости молекулярной рефракции в крепких растворах от концентрации делаются некоторые заключения об их природе.

1. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Что касается термохимических измерений, то при интегральных теплотах разбавления дело идет о таких тепловых эффектах, которые имеют место при разбавлении до бесконечности содержащего 1 моль соли раствора определенной исходной концентрации m . По Вант-Гоффу вообще не должно выделяться никакой теплоты разбавления. Аррениус сводит всю теплоту разбавления на теплоту диссоциации, существовавшей при начальных концентрациях недиссоциированной части. По теории Дебая-Гюккеля весь измеряемый в некотором вполне диссоциированном электролите эффект обуславливается междуионными силами. Общие теоретические основания такого представления уже достаточно выяснены в обоих предыдущих докладах. Я хочу в последующем поэтому обратить внимание только

на важнейшие следствия по отношению к теплотам разбавления.

Яснее всего положение вещей в очень разведенных растворах, например, для 1,1 валентных солей ниже $1/100$ молярного. Этот интервал концентрации называется предельной областью. Для водных растворов можно здесь получить результат (12), который кажется вначале странным, что вопреки или именно вследствие сил притяжения между ионами, удаляющимися друг от друга при процессе разбавления, в целом выделяется положительная теплота разбавления. Это можно объяснить наглядно следующим образом: для увеличения объема только ионной системы, исходя из некоторой определенной концентрации до бесконечного разведения, конечно, тратится энергия расширения, что имеет следствием охлаждение системы. Но одновременно в окружающей ионы дипольной среде развивается тепло, так как при процессе разбавления прибавление к раствору молекул воды приводит к увеличению гидратных оболочек отдельных ионов, т. е. к более сильной гидратации. И так как при этом отдаваемое молекулами воды количество тепла, можно сказать почти случайно, при комнатной температуре больше, чем отрицательная энергия расширения, то в целом получается положительная теплота разбавления.

Подтверждение качественного требования положительного знака теплот разведения для очень разведенных растворов таких электролитов, которые уже при не очень высоких концентрациях дают отрицательные теплоты разведения, не было получено в работе Нернста и Ортмана (13) из-за недостаточной точности измерений. В более поздней работе (14) это подтверждение было получено как этими авторами, так и в одновременно произведенных, моих вместе с Месснером, исследованиях. Нернст и Ортманн (16) дают для точности, достигнутой с их усовершенствованным калориметром в круглых числах $1/200\ 000$ градуса.

Для количественной проверки простой теоретической формулы, так называемого предельного закона, в котором не учитываются радиусы ионов, необходимо возможно точно

определить еще меньшие теплоты разведения, иногда достигающие 3—5 миллионов градуса. В работе, произведенной вместе с Ляйтоном (17), оказалось возможным повысить точность построенного вместе с Месснером дифференциального калориметра с первоначальных 1—2 миллионных градуса до 0,5 миллионной. Этот калориметр (18) изображен схематически на рис. 9. Двухлитровый дюжаровский сосуд

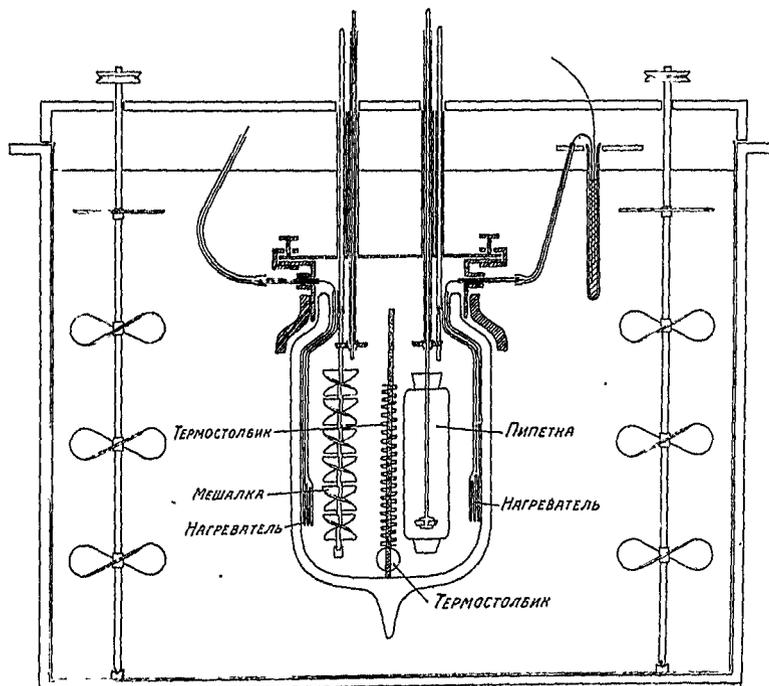


Рис. 9.

делится на две половины вклеенной замазкой термобатарей, монтированной на эбоните и состоящей из 1000 последовательно соединенных элементов железо-константан. Посредством зеркального гальванометра можно измерить разность температур между обеими половинами калориметра до одной миллионной градуса. На каждой стороне находятся металлические пипетки, вполне погруженные в содержимое калориметра, в которых уже имеется разбавляемый раствор.

Смещение наступает при одновременном открывании верхней и нижней пробок, так как в этом случае вода, служащая для разбавления и размешиваемая мешалкой в каждой половине калориметра, может протекать и через открытую пипетку.

Экспериментальные трудности состоят собственно в том, чтобы суметь, исключая ряд источников ошибок, упоминающуюся термометрическую чувствительность, способную даже к дальнейшему повышению, довести до столь же высокой калориметрической чувствительности. Внешние источники ошибок, которые могли бы происходить от среды, окружающей калориметр, были исключены тем, что водяная баня, вполне окружавшая калориметр, поддерживалась всегда с точностью до $1/1000$ градуса на той же температуре, что и внутренность калориметра. Внутри самого калориметра могли бы существовать источники тепла. Например температура калориметрической жидкости чрезвычайно медленно повышается благодаря энергии трения, естественно сведенного до наименьшей величины; благодаря инерции температура раствора в пипетке, несмотря на хорошую теплопроводность через металлические стенки, всегда отстает от содержимого калориметра. Только благодаря этому получался односторонний „нулевой эффект“, равный 6 миллионным градуса. Этот „нулевой эффект“ можно обойти, вызывая его одновременно и в одинаковой степени в обеих половинах калориметра, причем на одной стороне смешивали раствор с водой, а на другой — совершенно симметрично воду с водой. Для контроля того, действительно ли „нулевой эффект“ симметричен и совершенно уничтожается, много раз ставились слепые опыты, при которых с обеих сторон смешивались вода с водой или раствор с одинаковым раствором. Остающаяся ошибка в среднем не превышает 0,5 миллионной градуса. Положение гальванометра отмечалось за 3 секунды до и после смещения и графически экстраполировалось на момент смещения.

Измерения малых теплот разведения производились точно таким же образом. Оказалось, что теплоту разведения LiBr , достигающую 2,5 миллионных градусов, можно определить

при отдельных опытах с точностью до 0,5 миллионной градуса и перечислить в калории при помощи соответствующей электрической поверки через джоулевское тепло.

Из большого числа опытных данных желательнее было бы выбрать только некоторые результаты (19), которые стоят

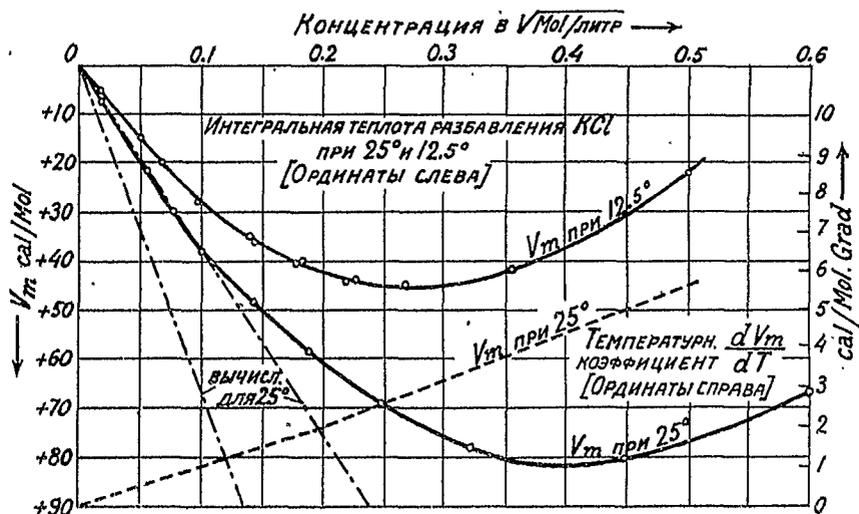


Рис. 10.

в тесной связи с теоретическими требованиями, предъявляемыми к предельному закону.

1. Прежде всего теоретическая формула (13, 15, 18, 22)

$$V_m \rightarrow \frac{0,239}{10^7} \left(\frac{\sum y_i Z_i^2}{2} \right)^{3/2} \sqrt{m} \frac{NE^2}{D} \sqrt{\frac{8\pi E^2 N}{DKT \cdot 1000}} \left(1 + \frac{dD}{dT} \right) \frac{\text{калорий}}{\text{моль соли}}$$

показывает, что в очень разведенных растворах обусловленная междуионными силами теплота разведения должна расти пропорционально корню квадратному из начальной концентрации. Теоретическое выражение для интегральной теплоты разбавления должно таким образом иметь форму $V_m = \text{константа} \sqrt{m}$. Это требование результатами измерений для KCl (17), представленными графически на рис. 10,

подтверждается в пределах достигнутой точности приблизительно в 5%, почти до концентраций $m/100$: значение V_m при \sqrt{m} в качестве абсцисс имеют как при 12,5°, так и при 25° в начале прямолинейный ход.

2. Теория требует, чтобы теплоты разбавления равновалентных, например 1,1-валентных, солей совпадали в \sqrt{m} -

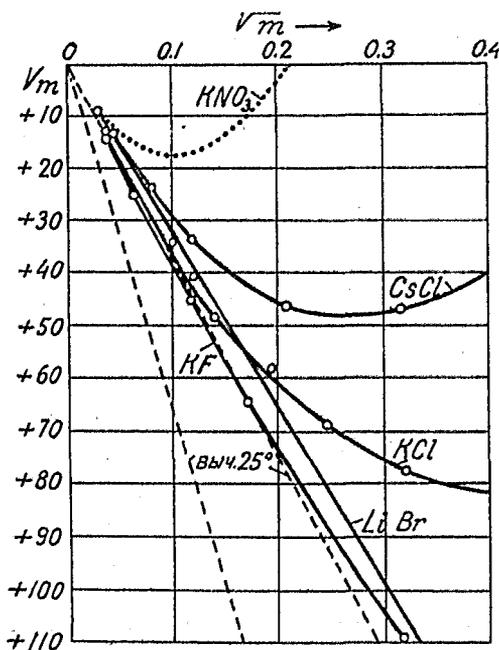


Рис. 11.

области при одинаковых начальных концентрациях. Это требование, как видно из рис. 11, для некоторых солей, как например KF , KCl , $CsCl$, $LiBr$ и т. д., приблизительно выполняется в пределах достигнутой до сих пор точности. Конечно, KNO_3 уже в $1/100 m$ растворе показывает явное отклонение от остальных. Все же при малых концентрациях кривая для него так сильно приближается к остальным, что можно предположить, что при еще больших разведе-

ниях он также достигает \sqrt{m} -области и не отличается более от остальных солей той же валентности. У $CsCl$ и KCl также происходит приближение, например к KF , и притом даже при более высоких концентрациях. Также и для многовалентных солей ряды отдельных измерений приблизительно согласуются, например для 1,2-валентного Na_2SO_4 и 2,1-валентного $Ca(NO_3)_2$ (15). Отклонение от этого теоретического требования, например у 2,2-валентных солей, нужно, вероятно, так же, как и у KNO_3 , объяснять тем, что здесь область \sqrt{m} еще не достигнута. Более точная эксперименталь-

ная проверка равенства теплот разбавления равновалентных солей в предельной области ведется в настоящее время.

3. Теплоты разбавления растворов солей равной молярности, но различных типов валентности, должны в \sqrt{m} -области отличаться на совершенно определенный, теоретически вычисляемый множитель. Это обнаруживается действительно, если мы, например, сравним 1,1-валентную группу (KCl, KF) с 2,1- и 1,2-валентной [Ca(NO₃)₂, Na₂SO₄]. Теоретическое отношение должно равняться 5,2, экспериментальное — приблизительно, согласуется — 4,3. Существующее расхождение между теорией и опытом нужно опять отнести за счет того, что для многовалентных солей \sqrt{m} -область еще не достигнута.

4. Наконец, что касается абсолютного значения постоянной K в теоретическом выражении $V_m = K\sqrt{m}$, то оно сильно зависит от входящего в полную теоретическую формулу температурного коэффициента диэлектрической постоянной среды. Учитываемый в первом приближении температурный коэффициент диэлектрической постоянной воды известен, к сожалению, только с точностью до $\pm 8\%$; отсюда для теоретического значения теплоты разбавления, а также и для постоянной K получаются колебания $\pm 30\%$. Например теоретически ожидаемые теплоты разбавления при 25° заключаются между $374 \sqrt{m}$ и $651 \sqrt{m}$ (пунктирные линии на рис. 12 дают границы теоретического интервала). Так как определенное экспериментальное соответствующее значение для KCl дает $376 \sqrt{m}$, то можно только сказать, что измеренное значение не лежит вне границ теоретической неопределенности.

Таким образом для больших разведений экспериментальная проверка вычисленных по Дебаю и Гюккелю теплот разбавления приводит во многих отношениях к полному согласию с теорией. В других отношениях эти измерения, ввиду теоретических и экспериментальных неясностей, нельзя считать противоречащими теории.

Менее ясно положение вещей при несколько более высоких концентрациях. Здесь в теоретических формулах уже

учитывается то минимальное расстояние, до которого могут приблизиться два противоположно заряженные иона. Гронвалл, Ля Мер и Сэнвед (20) могли недавно показать, что в области более простых явлений понижения точки замерзания теоретические данные, вычисленные при надлежаще подобранных диаметрах ионов, хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Из тех же оснований можно, учитывая размеры ионов, получить вывод, что также и интегральные теплоты разбавления при более высоких концентрациях не должны уже более возрастать просто пропорционально корню квадратному из начальной концентрации. С какой концентрации прекращается простая пропорциональность \sqrt{m} и как сильны отклонения от нее, зависит совершенно индивидуально от среднего диаметра данного иона. Все же благодаря этому получились бы меньшие теплоты разбавления, сравнительно с простым законом \sqrt{m} , но никоим образом не отрицательные. Для объяснения наблюдаемых в действительности отрицательных теплот нужно поэтому привлечь еще другие возможности объяснения. Так как упоминавшиеся диаметры относятся к гидратированным ионам, и гидратная оболочка должна в какой-нибудь степени подвергнуться температурным влияниям, то возможно, что теория должна учесть температурный коэффициент для среднего диаметра (21). Таким образом можно, как показал Бьеррум (22)¹⁾, легко формально выяснить существование отрицательных теплот разбавления. Наперед ясно, что едва ли допустимо вести при более высоких концентрациях расчеты просто с диэлектрической постоянной воды и ее температурным коэффициентом. Благодаря этому также могли появиться добавочные члены, которые можно было бы привлечь к выяснению качественных и количественных отклонений экспериментальных теплот разбавления от вычисленных по простым теоретическим формулам (16, 22). Важное дополнительное предположение, для выяснения отрицательных теплот разбавления, введено Нернстом (23)¹⁾. Нернст предположил, что в теплоте разбавления становится замет-

¹⁾ См. также статью Семенченко „Критика электростатической теории растворов“, УФН. Т. VIII, вып. 5 (1928).

ным, кроме действия междионных сил, также теплота диссоциации недиссоциированной части. Он получил, например, для KCl при 18° до 2%, для KNO₃ до 5% недиссоциированной соли в 0,1-нормальном растворе.

Эти числа приближаются по величине к даваемым Бьерумом (24) степеням ассоциации. Нернст показывает, что между этими степенями ассоциации, вычисленными на основании теплот разбавления и некоторыми особенностями в данных по электропроводности и осмотическим явлениям, можно найти известное согласование.

Можно сказать, что имеется возможность качественно понять ход теплот разбавления при более высоких концентрациях из предположения о наложении теплот диссоциации; при количественной проверке Нернст исходит из некоторых приближенных представлений. Так как кроме того чисто междионный эффект при этих концентрациях уже нельзя точно вычислить теоретически, он предполагает, во-первых, опираясь на измерения в LiCl пропорциональность \sqrt{m} в смысле предельного закона до относительно высоких концентраций. По поводу этого можно сказать, что нельзя ожидать чего-нибудь подобного уже благодаря влиянию конечных размеров ионов. Во-вторых, при вычислении содержащейся в теплоте разбавления теплоты диссоциации, зависимость которой от концентрации дается по закону действия масс $Q(1-\alpha) = Kmf^2\alpha^2$, коэффициент активности f предполагается независимым от концентрации.

Хотя предположения Нернста не могут считаться доказанными количественно, но различные, также и оптические, данные говорят за то, что строго проведенное соединение классической аррениусовской теории с расширенной теорией Дебая-Гюккеля выходит из первоначальной теоретической стадии.

2. РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. . .

Теория растворов электролитов с самого начала опиралась не только на термодинамические и электрические, но также и на оптические критерии. Хорошо известны те изменения цветов, которые испытывают при известных условиях

многие индикаторы, например лакмус, фенолфталеин. Такие видимые простым глазом оптические изменения во многих случаях сводятся к тому, что уже при простом разведении недиссоциированные молекулы распадаются на свободные ионы. Оказывается при этом, что сильные электролиты испытывают при разведении только ничтожное изменение цвета, т. е. своего абсорбционного спектра (27). С особенно точными методами эти ничтожные изменения можно даже проглядеть совершенно. Как известно, Бьеррум, под впечатлением этих фактов, пришел к убеждению, что группа сильных электролитов практически диссоциирована нацело, и наблюдаемые отклонения при исследовании осмотических явлений и электропроводности от данных, вычисленных по законам идеальных растворов, можно свести исключительно на действия междуионных сил. Вместе с упоминавшимися уже раньше возражениями против этой крайней теории, важным аргументом также является факт, что можно при помощи наиболее чувствительных методов доказать иногда некоторую зависимость оптических свойств растворов от концентрации. Сюда относятся прежде всего абсорбционные измерения Гальбана и Эйзенбранда (11, 28) и рефрактометрические исследования Фаянса, Конера и Геффкена (29). Конечно, нельзя с самого начала умолчать о том, что при этом дело идет об относительно высоких концентрациях выше 1 нормальной, при которых упоминавшиеся в первой части моего реферата термодимические данные теоретически уже необъяснимы. При исследованиях Гальбана важный критерий существования недиссоциированной части состоял в следующем: положим, что как недиссоциированные молекулы растворенного электролита, так и свободные ионы обладают некоторыми свойственными им абсорбционными спектрами и что кривые коэффициентов затухания обоих крайних спектров пересекаются при какой-нибудь длине волны. Если при дальнейших разведениях все большее и большее количество молекул диссоциирует на ионы, то и абсорбционный спектр исследуемого раствора, отнесенный к молю, будет переходить из спектра молекул в спектр, соответствующий ионам. Суммарный коэффициент затухания

будет таким образом непрерывно изменяться при всех длинах волн с одним только исключением: там, где пересеклись бы оба чистых спектра при разбавлении, не будет наблюдаться никакого изменения молярного коэффициента затухания. Поэтому появление таких точных многократных точек пересечения в течение разбавления можно рассматривать, наоборот, как сильное подтверждение дискретных молекулярных превращений. Гальбан и Эйзенбранд полагают, что из их очень точных измерений многих сильных электроли-

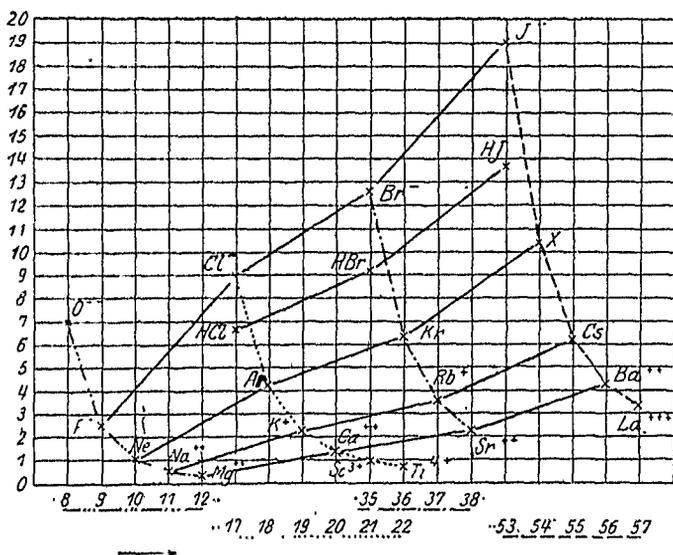


Рис. 12.

тов можно, по крайней мере при средних концентрациях, заключить с известным приближением о существовании таких точек пересечения. Но имеющегося в этом направлении материала еще недостаточно для окончательного решения вопроса в смысле несуществования недиссоциированных молекул в сильных электролитах.

Дальнейшее оптическое подтверждение предположения о существовании недиссоциированной части Фаянс видит в результатах произведенных им с Комером и Геффке-ном рефрактометрических измерений (29). Хотя эти измерения стоят в тесной связи с представлениями о деформации

атомов и ионов, но позвольте сразу указать, что излагаемые результаты могут быть в значительной степени выведены независимо от этой теоретической точки зрения и получаются большей частью просто на основании оптической аналогии между растворами солей и кислот.

Для более ясного понимания я сначала вкратце расскажу некоторые основы представлений Фаянса о деформации¹⁾.

Для этой цели мы будем исходить от значений молярной рефракции, отнесенных к отдельным ионам, как они графически представлены на рис. 12. Эти значения молекулярной рефракции R свободных газовых ионов, полученные Фаянсом и Иоссом (30), дают меру подвижности их электронных оболочек в электромагнитном поле; чем больше R , тем сильнее смещается эта оболочка. Сравнивая, например, иод с хлором, мы видим, что молярная рефракция тем больше, чем больше диаметр иона, следовательно, чем свободнее связаны внешние электроны.

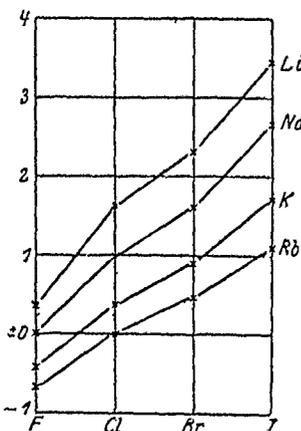


Рис. 13.

Фаянс исходит из представления, что электронная оболочка анионов связывается приближающимся положительным катионом еще прочнее, и таким образом выясняет, почему молярная рефракция аниона, например Cl, становится меньше при переходе к HCl. При этом ясно, что уменьшение рефракции тем больше, чем свободнее были связаны электроны, чем больше была первоначальная рефракция самого аниона.

Например рефракция большого свободного иона иода уменьшается при образовании иодистого водорода действием сильно деформирующего и связывающего H-ядра гораздо сильнее, чем рефракция меньшего иона хлора при переходе к фтористому водороду. Кроме того упрочнение аниона тем больше, чем сильнее электрическое поле активного катиона, т. е. чем больше его положительный заряд и меньше его радиус.

¹⁾ Ср. статью К. Фаянса, Успехи Физич. Нау. т. V.

В последнем случае катион может ближе подойти к деформируемому аниону. Можно и для этого случая привести экспериментальные примеры.

В противоположность этому уменьшению рефракции при деформации аниона электронная оболочка катиона будет испытывать под влиянием приближающегося отрицательного аниона отталкивание, ослабление; молярная рефракция катиона будет при этом несколько увеличиваться, хотя в общем менее сильно. Естественно этот эффект снова тем значительнее, чем меньше в этом случае активный анион и чем больше пассивный катион.

Изображенные на рис. 13 полные изменения молярной рефракции при переходе от свободных газообразных ионов к твердому кристаллу показывают нам, что в действительности оба эффекта, более сильный отрицательный и положительный, обычно более слабый, налагаются: при больших ионах (иод) происходит благодаря упрочнению сильное уменьшение рефракции, которое тем сильнее, чем меньше катион. Напротив, в больших катионах (Rb) под влиянием маленьких анионов (F) становится заметным в конце концов противоположный положительный эффект, вследствие расслабления электронов катиона, — так, например, у KF и RbF в целом выступает ясный положительный эффект.

Вернемся снова к обсуждению зависимости молярной рефракции от концентрации в водных растворах кислот. Здесь мы наперед знаем, что, например, HClO_4 в очень разведенном состоянии (молярная рефракция $R=12,65$) вполне диссоциирована; в 100%-ном растворе, т. е. в чистом виде ($R=13,20$), наоборот, большей частью недиссоциирована. Так как само ядро не имеет никаких электронов и следовательно никакой молярной рефракции, то данный в таблице 1 (столбец 5) эффект, соответствующий увеличению молярной рефракции хлорной кислоты на 0,6 единиц при переходе от бесконечного разведения к безводной кислоте, не может основываться только на одном явно отрицательном частичном эффекте упрочения аниона водородным ядром. Скорее для водных растворов необходимо учесть еще, что каждый ион, прежде

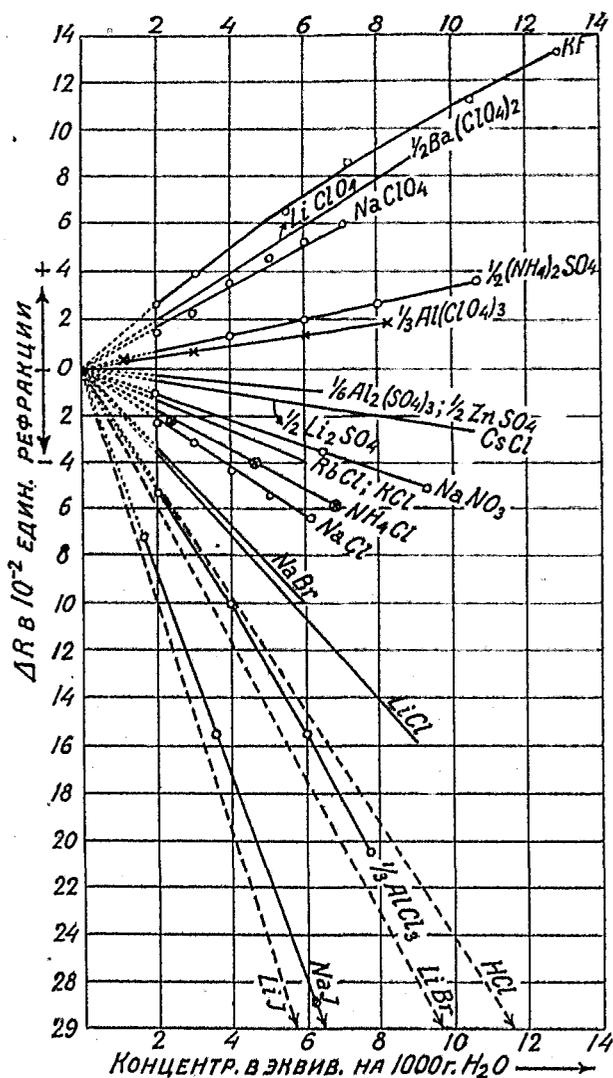


Рис. 14.

всего самый маленький свободный водородный ион, производит на окружающую воду упрочняющее, таким образом уменьшающее рефракцию, действие. Свободному гидратированному Н-иону соответствует отрицательная рефракция — 0,6 единиц (столбец 2). Если Н-ядро, хотя бы частью, освобождается от своей водной оболочки, связываясь с анионом

в нейтральную молекулу, то благодаря этому наступает положительное изменение общей рефракции на упоминавшиеся 0,6 единиц, и это прибавляется к рассмотренному уменьшению рефракции аниона вследствие его упрочнения. Смотри по тому, будет ли последний, соответствующий упрочнению аниона, отрицательный эффект численно больше или меньше, чем положительный эффект 0,6 единиц при дегидратации Н-ядра, полное изменение будет еще положительным или уже отрицательным. По 5-му столбцу таблицы I видно, что полное изменение рефракции в водных растворах сильно отрицательно при увеличивающейся концентрации, особенно для больших, легко деформируемых галлоидных ионов. Но у хлорной кислоты, обладающей очень мало деформируемым анионом, практически проявляется только положительный эффект со стороны освобождаемой Н-ионом воды.

Исследования Фаянса, Конера и Геффкена, пользовавшихся точными методами измерения, показывают, что также и в концентрированных растворах солей наблюдаются небольшие, но ясные изменения молярной рефракции, как это, например, явствует из рис. 14.

Экспериментально были определены показатели преломления и плотности растворов выше 2-нормального. Вычисленные отсюда молярные рефракции растворенных солей, после вычитания рефракции воды, включавшие таким образом эффект гидратации, экстраполировались до бесконечного разведения. Полученные таким образом значения оказались до единиц второго десятичного знака состоящими вполне аддитивно из отдельных значений для свободных растворенных ионов. На рис. 14 нанесены изменения молярной рефракции растворенных солей при увеличивающихся концентрациях относительно значений отдельных к бесконечному разведению, в сотых долях. Видно, что, например, для KF молярная рефракция растет на 0,13 единиц, напротив для NaJ убывает более, чем на 0,3 единицы, если от бесконечного разведения перейти к концентрации при насыщении.

Сравним этот эффект в растворах солей сначала с уже упоминавшимся эффектом у кислот и затем с тем, который

Таблица I.

Зависимость молярной рефракции растворов кислот и солей от концентрации.

	H^+	R_X^-	$(R_{H^+} + R_{X^-})$ вполне диссоциировано
HJ	-0,6	+19,24	+18,61
HBr	-0,6	+12,67	12,07
HCl	-0,6	+9,07	8,47
H	-0,6	+14,36	13,76
HNO ₃	-0,6	+11,01	10,41
1/2 H ₂ SO ₄	-0,6	+7,42	6,82
HClO ₄	-0,6	+13,25	12,65

	$[HX - (H^+ + X^-)_{\infty}]$ недиссоц.	R_{HX} недиссоц.	$[NaX_{5n} - (Na^+ + X^-)_{\infty}]$
HJ	-4,60	+13,74	-0,225
HBr	-2,93	9,14	-0,085
HCl	-1,80	6,67	-0,03
H	-0,74	13,02	-0,05
HNO ₃	-0,40	10,05	-0,027
1/2 H ₂ SO ₄	-0,07	6,75	0,000
HClO ₄	+0,60	13,20	+0,042

происходит при образовании кристаллов из свободных ионов. Для этой цели обратим прежде всего внимание на 5-й и 7-й столбец таблицы I. В 5-м столбце даны изменения рефракции кислот при переходе от бесконечного разведения к 100%-ной кислоте; в 7-м столбце стоят вполне соответствующие первым значения изменений для Na-солей от бесконечного разведения до 5-нормального раствора. Из этих двух рядов чисел явствует, что между обоими этими изменениями рефракции имеется поразительное подобие по знаку и относительным изменениям их величины. Так как для кислот причина изменения явно связана с образованием недиссоциированных молекул, Фаанс выводит отсюда заключение, что также и меньшие по величине разности у Na-солей и естественно у всех других электролитов можно свести

на частичную ассоциацию в недиссоциированные молекулы. Отсюда ясно, что это чистое заключение по аналогии без учета связанных с этим представлений о деформации.

В том же направлении дает указание и сравнение эффекта в растворах солей рис. 14 с эффектом при образовании кристаллов (рис. 13). Видно, что, например, NaJ и LiJ показывают в обоих случаях сильное отрицательное изменение (т. е. уменьшение) рефракции, которое происходит главным образом от сильного пассивного упрочнения большого J-иона маленькими K и Li-ионами. С другой стороны, у KF в обоих случаях наблюдается положительный эффект.

Эти изменения рефракции при образовании твердого кристалла и при естественно гидратированных молекулах показывают одинаковую постепенность; особенно проявляется сходство в других свойствах, например в отношении энергии решетки и энергии ионизации молекул в парообразном состоянии. Также и из сравнений подобного рода Фаянс вывел заключение, что оптические эффекты в растворе обуславливаются существованием таких комбинаций противоположно заряженных ионов, которые связаны друг с другом непосредственно, без промежуточной прослойки воды, и которые мы называем обычно недиссоциированной частью.

Было бы возможно еще одно возражение, — именно, что изменение рефракции в растворах солей может вызываться действующими между ионами через воду междуионными силами. Хотя такую возможность объяснения нельзя исключить вполне убедительным способом, однако Фаянс приводит ряд возражений, на основании которых он рассматривает это объяснение, как мало вероятное. Одно из этих возражений клонится к тому, что вызываемые в растворе такими ионными силами оптические эффекты должны быть еще меньше, чем данные наблюдения. Вообразим с этой целью ионы в 5-нормальном растворе NaJ в первом приближении распределенными, как в кристаллической решетке, тогда среднее расстояние между решетками равно $5,5 \text{ \AA}$, таким образом 1,7 больше, чем в твердом NaJ кристалла ($3,2 \text{ \AA}$). Так как по экспериментальным данным уменьшение рефракции аниона, здесь J-иона, происходит обратно про-

порционально 4-й степени расстояния (31), то уменьшение рефракции было бы при 1,7-кратном расстоянии в вакууме в 8,3 меньше, чем в кристалле, таким образом $2,67:8,3 = 0,32$ (2,67 взято из рис. 13).

Это значение, вычисленное таким образом, должно по другим основаниям быть уменьшенным еще больше, потому что в растворе силы притяжения сильно уменьшаются находящимися между ионами молекулами воды, в то время как в кристалле, естественно, ничего подобного не происходит. При этом, конечно, едва ли можно вести здесь расчеты с диэлектрической постоянной чистой воды. Но если мы будем даже вычислять с оцененным слишком низко значением $D=5$ вместо 8° , причем ясно, что вычисленное точно значение уменьшения рефракции должно быть гораздо меньше, то получается падение приблизительно на $-0,06$ единиц. Это значение сравнительно с наблюдаемым $0,27$ (из рис. 14) слишком мало.

Если бы мы хотели оценить также оптический эффект в ассоциации самой гидратационной оболочки при процессе, который связан с дегидратацией ионов, прежде всего Na -иона, то это могло бы изменить численно малой, но положительной долей значение $-0,06$ только еще больше в положительную сторону, и таким образом еще больше удалить от измеренного значения $-0,27$. И Фаянс приходит таким образом к заключению, что эффект в растворах не может вызываться междуионными силами, которые действуют через воду. Как вероятное объяснение остается поэтому только предположение, что в концентрированных растворах существует в заметных количествах недиссоциированная часть, в которой между ионами не имеется больше уже никаких водных молекул. Более точно о природе этих молекул с этой точки зрения, конечно, сказать ничего нельзя.

Соединяя вместе результаты термохимических и оптических исследований, мы приходим к следующим выводам: в очень разведенных растворах измерения теплот разбавления говорят, в главных чертах, за правильность теории Дебая-Гюккеля, в других отношениях пока, по крайней мере, нельзя вычислить более точных теоретических данных, они

не говорят ни в коем случае против. При больших концентрациях наступают отклонения от простого \sqrt{m} закона, не являющиеся неожиданными. Предположение о существовании в растворах сильных электролитов в значительных количествах недиссоциированных молекул нельзя до сих пор строго доказать ни при помощи термодинамических, ни при помощи оптических критериев. Но кажется, что ряд фактов говорит в пользу этой неполной диссоциации и таким образом создает уже долгое время разыскиваемый и требуемый по термодинамическим основаниям мост между сильными и слабыми электролитами.

ЛИТЕРАТУРА.

1. ZS. f. phys. Chem. *1*, 631, 1887.
2. ZS. f. phys. Chem. *1*, 481, 1887.
3. Proc. 7. Int. Congr. Appl. Chem. Sect. X, London 1909. ZS. f. Elektrochem. *18*, 470, 1912.
4. ZS. f. phys. Chem. *61*, 129, 1907; Journ. Am. Chem. Soc. *34*, 1631, 1912.
5. Phil Mag. *14*, 1, 1907.
6. Phys. ZS. *24*, 185, 1923; *25*, 97, 1921.
7. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. *7*, 9. Heft, 1926.
8. Trans. Farad. Soc. *23*, 357, 1927.
9. ZS. f. Elektrochem. *33*, 48, 1927.
10. Литературу см. ZS. f. Elektrochem. *34*, 489, 1928.
11. Литературу см. ZS. f. Elektrochem. *34*, 502, 1928.
12. N. Bjerrum, ZS. f. phys. Chem. *119*, 147, 1926; E. Lange, ZS. f. Elektrochem. *33*, 431, 1927. Там же дальнейшая литература.
13. Ber. Berl. Akad. S. 51, 1926.
14. Ber. Berl. Akad. S. 136, 1927.
15. Naturwiss. *15*, 521, 1927.
16. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. *6*, 183, 1927.
17. ZS. f. Elektrochem. *34*, 566, 1928.
18. Дальнейшие частности: ZS. f. Elektrochem. *33*, 431, 1927; *34*, 566, 1928. Fortschr. d. Chem., Phys. phys. Chem. *19*, Heft 6. Berlin. 1928.
19. См. также прим. 15, 17, 18; также работы Нернста и его сотрудников, напр., 9, 14, 16.
20. Phys. ZS. *29*, 358, 1928.
21. Ph. Gross и O. Halpern, Phys. ZS. *26*, 403, 1925.
22. Trans. Farad. Soc. *23*, 445, 1927.
23. См. 9.
24. См. 7.
25. См. также 17, 18.
26. ZS. f. phys. Chem. *135*, 237, 1928.
27. N. Bjerrum, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Sküft. (7). *41* 1906.
28. ZS. f. phys. Chem. *132*, 401, 433, 1928.
29. Trans. Farad. Soc. *23*, 357, 1927. Сводка и подробные литературные данные в ZS. f. Elektrochem. *34*, 502, 1928.
30. ZS. f. Phys., *23*, 1, 1924.
31. K. Fajans, ZS. f. phys. Chem. *130*, 724, 1927.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ и СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

В. Н. Кондратьев, Ленинград.

§ 1. Атомные термы. Модельное представление атомов, в основном покоящееся на теории Бора и на вращающемся электро-не Уленбека и Гаудсмита, привело к удобной и весьма наглядной классификации атомных термов. Оказалось, что для однозначного определения любого терма в отсутствии силового поля достаточно трех квантовых чисел: n — главного квантового числа, l — побочного и j — внутреннего, причем эти числа имеют простую механическую интерпретацию, по крайней мере в случае атомов с небольшим числом валентных электронов. Главное квантовое число определяет в первом приближении энергию данного терма и обычно ставится в виде коэффициента перед символом, обозначающим терм, например, $1 S$, $2 S$, $2 P$ и т. д. С побочным квантовым числом связано наличие момента количества движения орбит валентных электронов (прецессия). С помощью побочного квантового числа устанавливается общая классификация (без учета тонкой структуры) атомных термов, в которой все термы разбиваются на группы: группу S -термов, для которых $l=0$, группу P -термов с $l=1$, группы D -, F - и т. д. термов с $l=2,3$ и т. д. Наконец внутреннее квантовое число j , определяющее тонкую структуру термов, в некоторых случаях может быть интерпретировано как квантовое число, отвечающее моменту количества движения атома в целом. Этот момент количества движения, равный $j \frac{h}{2\pi}$, слагает-

ся из момента количества движения орбит валентных электронов, определяемого квантовым числом l и равного $l \frac{h}{2\pi}$, и из собственных моментов количества движения электронов $\sum \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$. Так, в случаях атомов щелочных металлов, обладающих одним единственным валентным электроном, $j = l \pm \frac{1}{2}$ ¹, и для различных термов этой группы атомов побочное и внутреннее квантовые числа имеют, следовательно, следующие значения:

ТАБЛИЦА 1.

Термы	l	j
s	0	$\frac{1}{2}$
p	1	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$
d	2	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$
f	3	$\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$

(Так как отвечающая j дополнительная энергия определяется квадратом j , то отрицательные значения j не играют никакой роли в установлении числа компонент каждого терма.) Из таблицы 1 мы видим, что в то время как s -термы щелочных металлов являются простыми, все остальные термы (p , d , f) — двойные (дублетные термы).

Далее, в случае атомов щелочноземельных элементов два валентных электрона могут дать результирующий момент количества движения, равный или $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} + \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = 1 \frac{h}{2\pi}$ ($s=1$), или $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} = 0$ ($s=0$). Здесь мы получаем две системы термов: систему одиночников ($s=0$, $j=l$) и систему

¹ Электронный магнетик ориентируется или параллельно или антипараллельно по отношению к оси момента количества движения орбит, подобно тому как атомные магнитики в опыте Штерна и Герлаха ориентируются по полю или против поля.

триплетов ($s=1, j=l-1, j=l, j=l+1$). Квантовые числа, соответствующие термам обеих систем, приведены в таблицах 2 и 3.

ТАБЛИЦА 2.

Термы	l	j
1S	0	0
3P	1	1
1D	2	2
3F	3	3

ТАБЛИЦА 3.

Термы	l	j
3S	0	1
3P	1	0 1 2
3D	2	1 2 3
3F	3	2 3 4

Отметим, что S -термы в обеих системах опять являются одиночками.

В таблицах 2 и 3 мы пользовались обозначением термов (крупные буквы), отличным от обозначения, принятого нами в таблице 1 (мелкие буквы). Выясним смысл обоих обозначений. Буквы s, p, d, f обозначают орбиту отдельного электрона и соответствуют характерному для данной орбиты числу l . Будем впредь обозначать это число символом l_i , учитывая принадлежность l_i к орбите i -того электрона. Символом же l обозначим численное значение результирующего вектора, получающегося из $\sum l_i$ для всех валентных электронов. Новый смысл символа l и соответствует большим буквам, которыми мы обозначили термы щелочноземельных элементов. Таким образом большие буквы описывают состояние внешней электронной оболочки атома в целом. Так, например, F -терм атома щелочноземельного элемента ($l=3$) может быть построен из одного d - ($l_1=2$) и одного p -электрона ($l_2=1$). (Этот терм принадлежит к группе так называемых смещенных термов и обозначается буквой F' с двумя штрихами — F'' в отличие от нормальных термов щелочноземельных элементов, для которых $l_1=0$, т. е. для которых один из валентных электронов всегда находится на орбите s .) Само собой разумеется, что в случае нормальных термов щелочных земель ($l=l_2$), как и в случае тер-

мов, принадлежащих элементам с одним внешним электроном, буквы $s, p, d \dots$ и $S, P, D \dots$ обозначают одно и то же.

Чтобы покончить с обозначениями, укажем еще, что иногда полезно пользоваться обоими обозначениями термов, соединяя их в одно, как это сделано в нижеследующих примерах. Например терм, отвечающий нормальному состоянию атома кальция, оба электрона которого находятся в состоянии $4s$ (4 — главное квантовое число), принято обозначать так: $4s\ 4s\ S$ или $(4s)^2\ S$. Здесь малые буквы обозначают характер орбит соответствующих электронов (l_i), а большая буква указывает на характер искомого терма (l в данном случае $l=0$, как и l_i). Кроме того мы должны еще отметить принадлежность нашего терма к той или иной системе (мультиплетность): $(4s)^2\ ^1S$. Наконец индексом справа внизу указывается соответствующее ему j : $(4s)^2\ ^1S_0$. Таким же образом нормальный терм атома натрия мы можем обозначить символом $3s\ ^2S_{\frac{1}{2}}$ и т. д. Эти обозначения являются наиболее

полными обозначениями атомных термов. Некоторые авторы пользуются иногда обозначениями, получающимися из приведенных выше путем тех или иных условных сокращений, однако в дальнейшие подробности в этом вопросе мы входить не будем [1] 1.

§ 2. Установление молекулярных термов. Прежде чем мы перейдем к изложению того метода, который привел Гунд (Hund) к установлению молекулярных термов, нам необходимо несколько остановиться на явлении Штарка, не вдаваясь, однако, в большие подробности. Явление Штарка заключается в смещении и расщеплении спектральных термов в электрическом поле. Особенно подробно это явление было изучено на водородных линиях. К водороду же относится и наиболее полная его теория. Согласно последней, состояние (терм), характеризующее в отсутствии внешнего поля квантовым числом n , в электрическом поле расщепляется на $2n-1$ состояний с различной энергией [2]. Эту теорию можно распространить

1 См. литературу в конце статьи, стр. 397.

также и на простейшие атомы с небольшим числом валентных электронов. Модельное представление атома и здесь позволяет установить определенную связь между числом компонент штарковского расщепления и соответствующим квантовым числом (внутренним или побочным).

Теперь обратимся к рассмотрению классической модели простейшей молекулы, состоящей из двух положительно заряженных ядер и одного электрона. Движение электрона происходит в поле, потенциал которого имеет вид:

$$U = U_1(r_1) + U_2(r_2),$$

где r_1 и r_2 — расстояния электрона соответственно от обоих ядер. Колебание и вращение молекулы будем рассматривать как небольшие возмущения, не влияющие на характер движения электрона в молекуле. Всю совокупность стационарных состояний нашей системы легко установить для двух предельных случаев. Представим себе сначала, что оба ядра удалены одно от другого на очень большое расстояние. В этом случае мы можем мыслить электрон связанным с одним из ядер, однако же движение его вокруг этого ядра возмущено полем второго ядра. Следовательно всю совокупность термов нашей модели молекулы для этого случая мы получим как совокупность термов, на которые расщепляются термы одного из атомов в электрическом поле (явление Штарка). Другой предельный случай мы будем иметь, если заменим ядро атома двумя близкими ядрами. Вызываемое такой операцией возмущение, как это показывается в теории квантов, приводит качественно к тем же термам, что и в явлении Штарка. Между этими крайними случаями лежит, очевидно, случай, более всего соответствующий действительности.

Однако в классической механике адиабатически¹ переход от случая отдаленных ядер к другому крайнему случаю — близких (в пределе сливающихся) ядер невозможен

¹ Согласно адиабатической гипотезе Эрнфеста, при адиабатическом изменении некоторого параметра α -система пробегает как раз те состояния, которые и при различных значениях принимаемого постоянным параметра α являются квантовыми состояниями.

[классический расчет такой модели (H_2^+) принадлежит Паули и Ниссену (Niessen)]. Вследствие этого оказывается невозможным однозначное установление термов молекулярной модели, исходя из известных термов исходных (первый предельный случай) или исходного (второй предельный случай) атома. Однако, как показал Гунд, эти затруднения исчезают в волновой механике, и с помощью последней Гунд приходит к тем результатам, которые для установления и систематики молекулярных термов имеют столь существенное значение.

Рассмотрим на примере одномерной системы основания метода Гунда. Стационарные состояния такой системы отвечают решениям $\psi(x)$ шрёдингеровского уравнения:

$$\psi'' = \psi [U(x) - W]$$

при определенных пограничных условиях. Пусть потенциальная энергия $U(x)$ имеет два минимума, соответствующие двум положениям равновесия. В этом случае получается ряд дискретных уровней энергии (W_0, W_1, W_2 и т. д.), отвечающих каждому определенному решению ψ , уравнения Шрёдингера (заметим в скобках, что $(\psi)^2$ дает вероятность нахождения системы в данном состоянии). На рис. 1 вверху изображена функция $U(x)$, цифрами 0, 1, 2 и т. д. обозначены уровни энергии (W_i), а нижние кривые представляют функции ψ для стационарных состояний 0, 1, 2, 3, 4. Вернемся на минуту к классической трактовке этой задачи. Классическая механика устанавливает три относящиеся сюда типа движения. Если энергия системы меньше порога $U(x)$

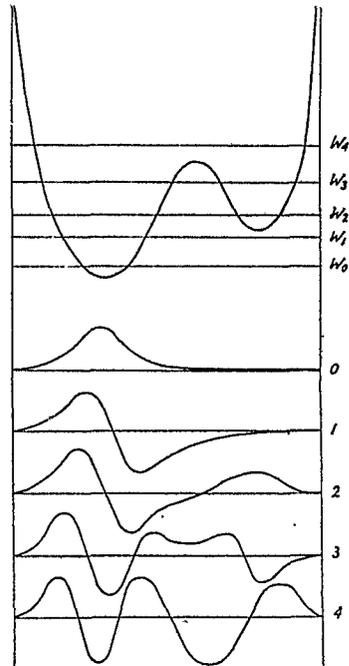


Рис. 1.

между двумя положениями равновесия, то движение происходит исключительно или около одного (тип I), или около другого (тип II) положения равновесия. Тип III получается, когда энергия больше порога $U(x)$ и когда, следовательно, движение совершается около обоих минимумов. (Аналогичные три типа движения нашли Паули и Ниссен при рассмотрении модели H_2^+ .) В старой квантовой механике адiabатический переход между этими типами движения невозможен. В волновой же механике исчезает всякое различие между всеми тремя типами движения, и мы не можем уже утверждать, что даже в случае, когда энергия системы меньше порога $U(x)$, колеблющаяся частица не может перейти через порог: напротив, существование хотя и малой, но конечной вероятности нахождения частицы по ту сторону порога (рис. 1, ψ_0 и ψ_1) указывает на то, что, находясь в любом из дискретных состояний, частица всегда может с той или иной вероятностью перейти через порог. Таким образом здесь любое состояние однозначно определяется соответствующими квантовыми числами.

Теперь проследим, что произойдет с системой, если мы будем постепенно повышать порог, отделяющий оба положения равновесия, и, наконец, повысим его до ∞ , так что область движения распадется на две совершенно разделенные части. Этому процессу соответствуют два нижеприводимых рисунка (2 и 3). Из этих рисунков мы видим, что при переходе от высокого к бесконечно-высокому порогу функции ψ сохраняют конечное значение (не нуль) лишь в какой-нибудь одной из двух частей. Таким образом из дискретных состояний сложной системы мы получаем стационарные состояния ее частей, причем, как мы видим, ни одно из состояний системы при ее разделении не теряется. Перенумеровав уровни в обеих частях разделенной системы, обозначив нижний уровень каждой части значком 0, следующий — 1 и т. д., мы можем следующим образом (рис. 4) представить распределение термов, происходящее при разделении системы на две части. Аналогичное имеет место и при разделении молекулы в нашем модельном представле-

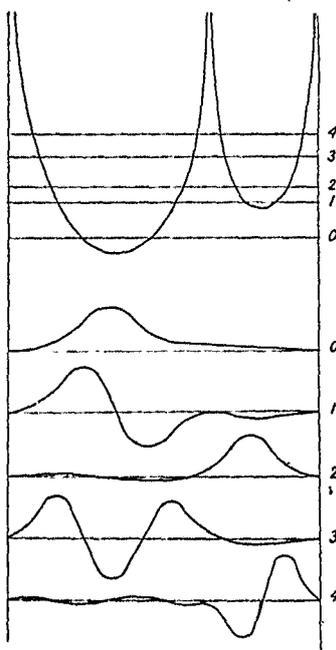


Рис. 2. Почти разделенная система.

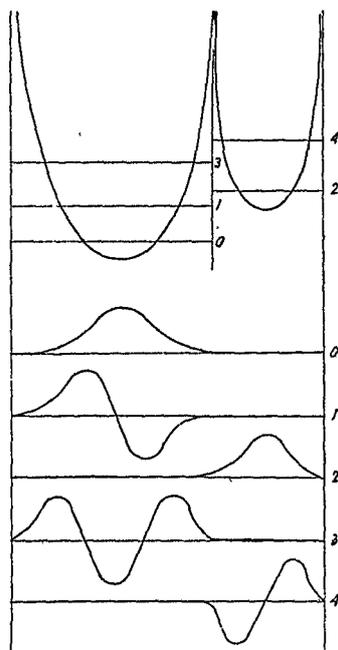


Рис. 3. Разделенная система.

нии на составляющие атомы или при постройке молекулы из атомов или ионов. При раздвижении ядер каждый терм молекулы переходит или в терм одного атома (иона), или же в терм другого. Точно так же при сближении ядер терм молекулы переходит в терм получающегося таким образом атома. Это обстоятельство позволяет установить молекулярные термы путем качественной интерполяции между термами атомов или ионов, известными из спектроскопических данных.

Здесь необходимо обратить внимание на одно очень важное обстоятельство. Известно, что при изменении внешних условий, например при переходе от слабых к сильным магнитным полям, некоторые термы, смещаясь, пересекаются. При установлении молекулярных термов путем адиабатического сближения или

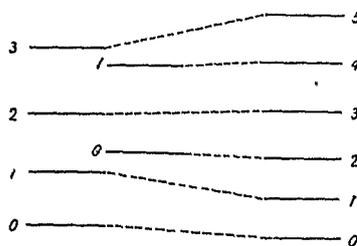


Рис. 4.

раздвижения ядер необходимо принять во внимание возможность пересечения термов; иначе мы можем получить неправильный порядок термов в искомой системе (молекула). Из теории следует, что термы могут пересекаться, когда система содержит одинаковые частицы (электроны, ядра) или когда какая-нибудь из координат системы отделима.

Задача нахождения термов системы один электрон — два ядра, решается следующим образом. Эта задача сводится к уравнению Шрёдингера, разделимому в эллиптических координатах ξ, η, ψ . Стационарные состояния нумерируются

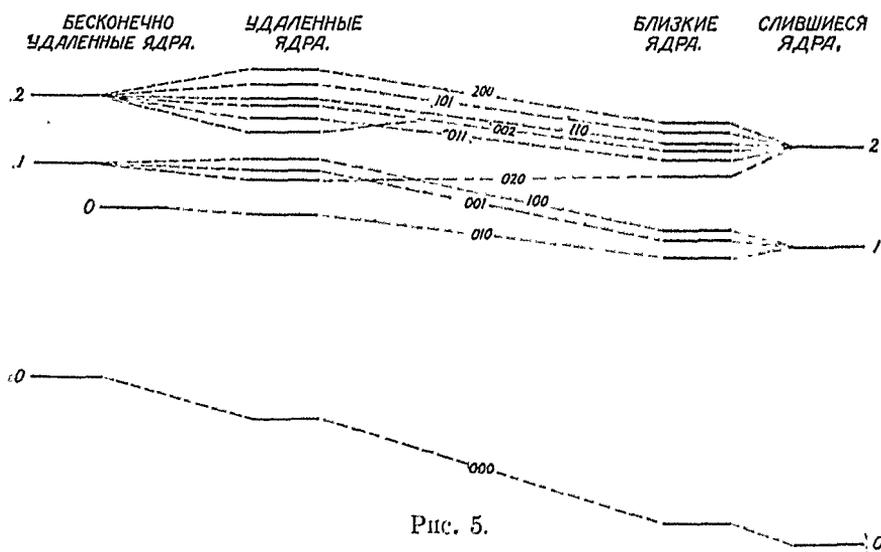


Рис. 5.

с помощью квантовых чисел n_ξ, n_η и n_ψ . Нахождение точного положения термов возможно путем численного или графического решения шрёдингеровского уравнения. Приближенное же решение вопроса о расположении молекулярных термов мы можем получить, исследуя вместе с Гундом переход от двух удаленных ядер к двум почти совмещенным ядрам. Такого рода переход изображен на рис. 5. Здесь слева намечены термы, связанные с движением электрона вокруг одного из ядер в „разделенной“ системе (бесконечно удаленные ядра). При сближении ядер происходит расщепление термов (удаленные ядра). В нашем случае это расщепление еще при большом расстоянии между ядрами соответствует

линейному явлению Штарка. Справа изображены термы, отвечающие системе электронов, — два слившихся ядра (водородные термы). Раздвигая несколько ядер, мы получаем расщепление термов, причем каждый терм, соответствующий данному квантовому числу n (стоит значком), расщепляется на столько компонент, что получаются всевозможные комбинации n_ξ , n_η и n_φ при $n_\xi + n_\eta + n_\varphi = n$. Тройные цифры, которыми отмечены пунктирные линии, соединяющие термы „близких ядер“ с термами „удаленных ядер“, соответствуют n_ξ , n_η , n_φ . Рис. 5 относится к модели молекулы с различными ядрами. В случае одинаковых ядер картина принципиально та же. Отметим лишь, что в этом последнем случае больше пересекающихся термов (см. выше).

Наибольший интерес для нас представляет случай систем с несколькими электронами. Эта задача, конечно, значительно сложнее предыдущей (уже в случае молекулы с двумя электронами — H_2 эта задача, примерно, настолько же труднее предыдущей, насколько задача атома гелия труднее задачи водородного атома). Прежде всего здесь возможно большее количество частей, на которые можно разложить систему. Далее переход от термов, соответствующих системе удаленных ядер, к термам системы с одним ядром здесь не однозначен. Однако, решая задачу в том или ином приближении (например, допуская резделимость переменных), мы можем установить в каждом отдельном случае более или менее вероятную картину молекулярных термов. Здесь на помощь приходят различные правила, вроде следующего, установленного Гейзенбергом: одиночный молекулярный терм может перейти только в такие атомные термы, которые отвечают состоянию одинаковой мультиплетности обоих атомов; дублетный молекулярный терм может перейти только в такие атомные термы, мультиплетность которых отличается самое большое на единицу, и т. д. (3).

§ 3. Систематика молекулярных термов и некоторые свойства молекул. В случае молекул, как и в случае атомов, можно говорить о „грубой“ и о „тонкой“ структуре спектральных термов. Тонкая структура молекулярных термов, повидимому, как и в случае атомов, в пер-

вую голову определяется моментом количества движения электрона. Однако вследствие взаимодействия этой последней величины с вращением молекулы¹ молекулярные термы имеют более сложную структуру, нежели атомные. Характер структуры молекулярного терма определяется двумя квантовыми числами. Одно из них i_i соответствует полному моменту количества движения всех электронов вокруг линии, соединяющей ядра, и может равняться 0, 1, 2 и т. д. Число i_e играет в систематике молекулярных термов такую же роль, какую побочное квантовое число l — в систематике атомных термов. Другое квантовое число s соответствует результирующему моменту количества движения электронов (слагающемуся из собственных электронных моментов)

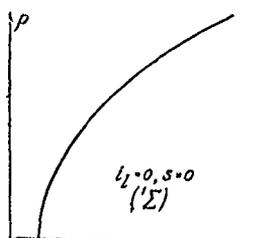


Рис. 6.

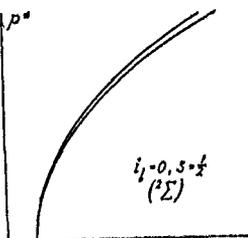


Рис. 7.

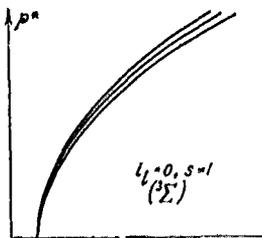


Рис. 8.

и принимает значения 0, 1, 2 ... при четном числе электронов и $1/2, 3/2 \dots$ — при нечетном. Теоретически отсюда получаются следующие типы молекулярных термов (Гунд):

$$1. i_i = 0.$$

а) $s = 0$ (рис. 6). Каждому вращательному квантовому числу (p) отвечает только один терм.

б) $s > 0$ (рис. 7 и 8). При возрастании вращательного квантового числа терм расщепляется на $2s + 1$ компонент (это расщепление вызвано взаимодействием s с вращением молекулы).

$$2. i_i > 0.$$

а) $s = 0$ (рис. 9). Термы расщепляются на два с возрастающим p вследствие взаимодействия i_i с вращением молекулы.

¹ Электрон получает дополнительную энергию в магнитном поле, возникающем при вращении ядер. В первом приближении эта энергия пропорциональна вращательному квантовому числу p .

в) $s > 0$ (рис. 10 и 11). Термы расщепляются на два вследствие вращения. Кроме того все термы расщеплены на $2s + 1$ компонент независимо от вращения¹ (5).

В эту классификацию молекулярных термов целиком укладывается эмпирическая классификация, созданная, главным образом, исследованиями Меке (Meske), Мэлликена (Mulliken) и Бэрджа (Birge) (6). Детальное изучение структуры и свойств различного типа молекулярных термов привело этих авторов к установлению систематики молекулярных термов, вполне аналогичной систематике термов атомных. Эта эмпирическая систематика термов в исследованиях

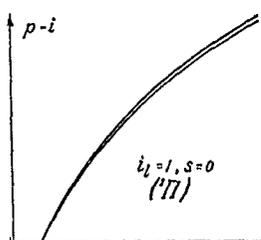


Рис. 9.

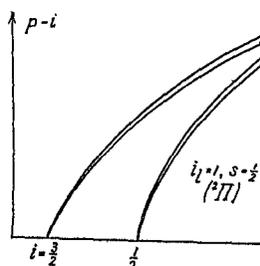


Рис. 10.

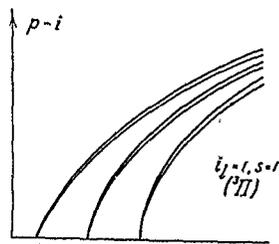


Рис. 11.

Гунда (см. вышеприведенную классификацию) получила солидный теоретический базис. В этой систематике устанавливаются следующие молекулярные термы: *S*-термы суть термы, отвечающие $i_l = 0$, *P*-термы — $i_l = 1$ и т. д. Принадлежность данного терма к той или иной системе мультиплетов, как и в случае атомных термов, отмечается индексом слева вверху, причем этот индекс равен $2s + 1$.

Мы видим, что символы, обозначающие молекулярные термы (*S*, *P*, *D*...), имеют несколько иной смысл, чем символы атомных термов (первые соответствуют квантовым числам i_l , вторые — l). Поэтому будет более рациональным в даль-

¹ Все эти типы молекулярных термов получаются из рассмотрения модели молекулы. Различные случаи взаимодействия трех векторов: момента количества движения, связанного с вращением ядер, момента количества движения электронных орбит (Elektronenschwerpunktsbewegung) и собственного момента количества движения электронов — и дают различные типы термов (4).

нейшем вместе с Вигнером (Wigner) и Уитмером (Witmer) пользоваться следующими обозначениями молекулярных термов: символом Σ обозначать термы с $i_i = 0$, Π — с $i_i = 1$, Δ — с $i_i = 2$ и т. д.

В случае молекул, как и в случае атомов, имеют место определенные правила отбора, которым подчиняются оптические переходы между различными термами. Для того чтобы два терма комбинировались, необходимо, чтобы интеграл

$$\int \mu \psi_1 \psi_2 d\omega$$

был отличен от нуля. Здесь ψ_1 и ψ_2 суть шрёдингеровские функции, характеризующие оба терма, μ — электрический момент, определяющий тот излучающий процесс, который связан с переходом молекулы из одного состояния в другое, и $d\omega$ — дифференциал пространства координат. Получающиеся отсюда правила отбора гласят, что при комбинации двух термов квантовое число i_i может изменяться только на ± 1 , или 0, кроме того $\Delta S = 0$ (последнее относится главным образом к легким молекулам).

Наличие правил отбора в случае молекул¹ является прямым указанием на существование метастабильных состояний молекул. Отметим, что этот, еще совершенно не изученный вопрос, имеет весьма существенное значение для химической кинетики (теплота активации, энергетические цепочки при взрывных реакциях).

В предыдущем параграфе мы видели, каким образом с помощью метода Гунда получают термы молекулы из термов соответствующих атомов. На рис. 12 представлены низшие термы молекулы СН, как они получаются из термов С и Н, с одной стороны, и из термов атома N, обладающего тем же числом электронов, что и молекула СН,— с другой. Мы видим, что нормальным термом молекулы СН является терм

¹ Нужно, однако, отметить, что правила отбора в случае молекул не столь „строги“, как в случае атомов. Так, в случае молекул два терма, комбинирующиеся с одним и тем же третьим термом, могут комбинироваться также и между собой, что не имеет места в случае атомов (правило отбора Росселя и Ланпорта).

$^2\Pi$, следующие по порядку термы суть $^4\Sigma$, $^2\Delta$, $^2\Sigma$ и т. д. Если мы обратимся к данным спектроскопического исследования, еще далеко неполного, то увидим, что как мультиплетность термов, найденных опытным путем, так и комбинации между термами в точности соответствуют теоретическим. В этом нас убеждают данные, приведенные в нижеследующей таблице. Здесь римской цифрой отмечено число валентных электронов в атомах (напр.: A^{II} , A^{III} и т. д.), H обозначает атом водорода. В скобки взяты комбинации, запрещенные правилом отбора. В последнем столбце указаны такие молекулы, в случае которых найдены соответствующие переходы (комбинации).

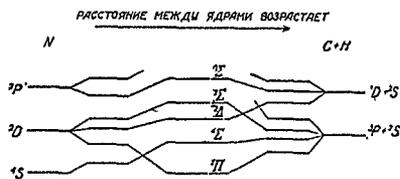


Рис. 12.

ТАБЛИЦА 1.

Молекулы	Теоретические комбинации	Эмпирические комбинации
$A^{II}H$	$\left\{ \begin{array}{l} 2\Pi \rightarrow 2\Sigma \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Sigma \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 2\Pi \rightarrow 2\Sigma, CaH, ZnH, CdH, HgH \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Sigma, CaH, HgH \end{array} \right\}$
$A^{III}H$	$\left\{ \begin{array}{l} 3\Pi \rightarrow 1\Sigma \\ 4\Pi \rightarrow 1\Sigma \end{array} \right.$	$4\Pi \rightarrow 1\Sigma, AlH$
$A^{IV}H$	$\left\{ \begin{array}{l} 4\Sigma \rightarrow 2\Pi \\ 2\Delta \rightarrow 2\Pi \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Pi \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 2\Delta \rightarrow 2\Pi \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Pi \end{array} \right\} CH$
A^VH	$\left\{ \begin{array}{l} 1\Sigma \rightarrow 3\Sigma \\ 3\Pi \rightarrow 3\Sigma \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 3\Pi \rightarrow 3\Sigma, NH \\ 2\Sigma \rightarrow 2\Pi, OH \end{array} \right.$
$A^{VI}H$	$2\Sigma \rightarrow 2\Pi$	

Мы видим, что почти во всех случаях имеют место теоретически ожидаемые переходы и никогда правила отбора не нарушаются. Необходимо, однако, заметить, что не всегда устанавливаемый теоретически порядок молекулярных термов (схема энергетических уровней) находится в полном согласии с опытом. Уже ранее отмеченная неоднозначность в установлении порядка термов особенно сказывается в случае молекул с большим числом электронов. В последнем случае можно говорить о той или иной степени вероятности данной теоретической схемы энергетических уров-

ней молекулы. Этим объясняется то, что в работах некоторых авторов мы иногда находим иной порядок молекулярных термов, нежели установленный Гундом (см. ниже).

Теория возникновения молекулярных термов из термов атомов, входящих в состав данной молекулы, проливает свет на те экспериментально установленные элементарные процессы, которые имеют место при оптической диссоциации молекул. Некоторые из этих процессов, представляющих громадный интерес для фотохимии, мы рассмотрим на примере ионных (гетерополярных) молекул. Как показали исследования Франка (Frank) и его сотрудников, отличительным свойством

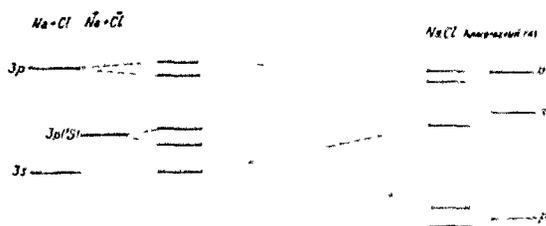


Рис. 13.

ионных молекул является способность оптической диссоциации на нормальные атомы (7). Это свойство ионных молекул непосредственно вытекает из

теории Гунда. Из рис. 13 мы видим, что нормальный терм молекулы NaCl получается адиабатически из ионного терма $3p$. Вышележащий терм, третий, получается из термов нормальных атомов Na и Cl. Таким образом первая стадия возбуждения молекулы NaCl соответствует переходу $(Na)(Cl) \rightarrow (Na)(Cl)$. Из спектра поглощения, отвечающего этому переходу [Зоммермайер, 8], видно, что возбужденная молекула NaCl мало устойчива (ничтожная теплота диссоциации) и, следовательно, легко распадается на атомы. В соответствии с происхождением терма возбужденной молекулы NaCl (см. рис.) продуктами ее диссоциации должны быть нормальные атомы, что и подтверждается опытом. Один из следующих уровней возбуждения молекулы NaCl по Гунду получается из возбужденного атома Na и нормального Cl. Отсюда следует возможность оптической диссоциации NaCl по следующей схеме: $NaCl \xrightarrow{h\nu} Na' + Cl$. Этого рода дис-

социация экспериментально была обнаружена Терениным (9). Все сказанное о молекуле NaCl естественно должно относиться к любой ионной двухатомной молекуле.

На примере термов некоторых атомных (гомеополярных) молекул мы рассмотрим другой очень важный вопрос, связанный с учением о валентности. Волновая механика в полном согласии с экспериментом устанавливает следующие термы молекулы CN¹.

Т а б л и ц а 5.

Терм	Происхождение термина	Теплота диссоциации
\cdot ${}^2\Sigma$ (нормальный)	$C({}^3S) + N({}^4S)$	9,7 вольт
${}^2\Pi$	$C({}^3P) + N({}^4S)$	6,8 „
${}^2\Sigma$	$C({}^3P) + N({}^4S)$	4,8 „

Согласно этой таблице нормальный терм молекулы CN получается из возбужденного атома углерода (3S) и нормального атома азота (4S), в то время как термы возбужденных состояний молекулы CN получаются из термов нормальных атомов C и N, то же самое имеет место также в случае молекул $\overset{+}{N}_2$, SiN, $\overset{+}{CO}$, BO, AlO и, повидимому, в случае молекулы N_2 ². В последнем столбце таблицы 5 приведены теплоты диссоциации нормальной (9,7) и возбужденной молекулы CN (6,8 и 4,8). Из этих данных мы видим, что молекула CN является в нормальном состоянии наиболее прочной. Этот факт находится в полном согласии с нашими представлениями о валентности. Действительно, из мультиплетности 5 термина возбужденного атома углерода (3S) мы должны заклю-

¹ Этот порядок термов установлен Гейтлером (Heitler) и Герцбергом (Herzberg) (10) и отличается от гундковского. Порядок термов, установленный Гундом в случае молекулы CN и $\overset{+}{N}_2$, противоречит некоторым экспериментальным фактам, вследствие чего его приходится признать ошибочным.

² В случае этих молекул оказывается принципиально возможной оптическая диссоциация на нормальные атомы, как это имеет место в случае ионных молекул, — вопреки воззрениям Франка (11).

чить, что в нормальном состоянии молекулы CN атом С является четырехвалентным (12), в то время как нормальный атом углерода (3P), образующий вместе с атомом азота (4S) возбужденную молекулу CN, двухвалентен¹.

Как и следовало ожидать, четырехвалентный углерод является более прочно связанным, нежели двухвалентный (прочность связи возрастает с числом связывающих пар электронов). Возбужденная молекула CN, возникающая из нормальных атомов С и N, с излучением света переходит в нормальное состояние, отвечающее более прочной связи. При этом валентность углерода изменяется с 2 на 4. Рис. 14 иллюстрирует внутримолекулярную связь в случае возбужденной и нормальной молекулы CN.

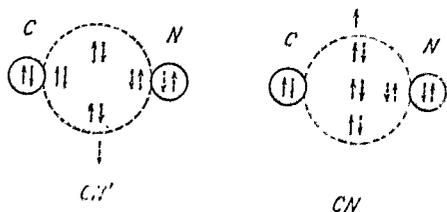


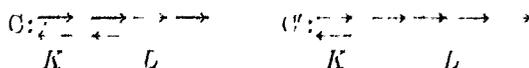
Рис. 14.

денной и нормальной молекулы CN.

В заключение несколько слов об общем строении электронной оболочки молекулы. Вытекающая из модельного представления молекул возможность припи-

сать электронной оболочке молекулы определенные квантовые числа i , и s свидетельствует о том, что электронная оболочка в случае молекул строится по тому же принципу, что и оболочка атомов. Как и в случае атомов, здесь мы можем говорить о той или иной степени замкнутости электронных оболочек, о валентных электронах и т. д. Так, из рис. 14 непосредственно получается следующее представление о молекуле CN. Мы видим, что восемь из девяти внешних электронов (прочные связанные K -электроны не идут в счет) в молекуле CN связаны попарно. Эти электроны образуют замкнутую восьмизлектронную оболочку, аналогичную L -оболочке атома натрия. Девятый же электрон остается свободным и может играть роль валентного электрона атома Na. Такое представление подтверждается, с одной стороны,

¹ Этим двум состояниям атома углерода отвечает следующая ориентация электронных моментов:



склонностью молекулы CN к образованию более сложных молекул, аналогичных молекулам соответствующих соединений натрия (напр. C_2N_2 и Na_2 , HCN и HNa, CNCl и NaCl, и т. д.), с другой — строением и порядком термов, аналогичным термам атома Na. Такого рода аналогия между атомными и молекулярными термами имеет место в целом ряде молекул. Так, термы молекул BO, BeF, CO, $\overset{+}{N}_2$, обладающих 9 внешними электронами, как и молекула CN, также аналогичны термам Na (13). Молекулы CO, NO, $\overset{+}{N}_2$, SiO в отношении структуры и порядка термов аналогичны атому Mg (14) и т. д. Эта аналогия между атомными и молекулярными термами, подмеченная впервые Мэлликеном, и дала первый толчок к установлению систематики молекулярных термов, получившей в дальнейшем, благодаря исследованиям Гунда, прочное теоретическое обоснование.

ЛИТЕРАТУРА.

1. F. Hund. *Linienpektron und periodisches System der Elemente* (Berlin, 1927).
2. M. Born. *Vorlesungen über Atommechanik* (Berlin, 1925).
3. F. Hund. *Z. f. Physik*, 40, 742, 1927.
4. F. Hund. *Z. f. Physik*, 36, 657, 1926.
F. Hund. *Phys. ZS.*, 29, 779, 1927.
5. F. Hund. *Z. f. Physik*, 42, 93, 1927; 51, 759, 1928.
A. Kratzer. *Ann. d. Phys.*, 71, 72, 1923.
6. R. Mecke. *Phys. ZS.*, 26, 217, 1925.
R. Mulliken. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 12, 144; 338, 1926.
R. Mulliken. *Phys. Rev.*, 28, 481, 1202, 1926; 29, 391, 637, 1927; 32, 186, 761, 1928.
R. Birge. *Bull. Nat. Res. Coun.* 11, 69, 1926.
7. J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson. *Z. f. Physik*, 43, 155, 1927.
8. K. Sommermeyer. *Naturwiss.*, 16, 653, 1928.
9. A. Terenin. *Z. f. Physik*, 37, 98, 1926.
V. Kondratjew. *Z. f. Physik*, 39, 191, 1926.
10. Heitler und G. Herzberg. *Z. f. Physik*, 53, 52, 1929.
11. J. Franck. *Trans. Farad. Soc.*, 21, 1, 1925.
R. Birge and H. Sponer. *Phys. Rev.*, 28, 259, 1926.
12. F. London. *Z. f. Physik*, 46, 455, 1928.
13. R. Mulliken. *Phys. Rev.* 26, 561, 1925.
14. R. Birge. *Nature*, 117, 300, 1926.

БИБЛИОГРАФИЯ

П. П. ЛАЗАРЕВ. Успехи геофизики. ГИЗ. 1929. Стр. 83 (Серия „Новейшие течения научной мысли“, кн. 17). Ц. в/п. 1 р.

Приведенная в заглавии книжка акад. П. П. Лазарева состоит из 3 частей: первая глава посвящена рассмотрению математического и экспериментального метода в геофизике; глава вторая — экспериментальному изучению процессов, происходящих в твердой коре земного шара; третья — движениям, происходящим в газовой и жидкой оболочке земного шара.

Геофизика — наука сравнительно молодая, поэтому разбор вопросов методики геофизического исследования является вполне своевременным и нужным. „Метод моделей“, основанный на замене какого-либо сложного явления природы другим, более простым, но удовлетворяющим одним и тем же общим законам с изучаемым явлением, уже дал в руках многих исследователей, в том числе и в руках самого автора, интересные результаты. Акад. Лазареву удалось на моделях доказать связь пассатов с океанскими течениями и продлить свет на изменение климата земного шара в различные геологические эпохи. Изложению этих оригинальных работ автора и посвящена большая часть третьей главы.

В главе второй и отчасти первой излагаются на ряде примеров успехи современной геофизики в области изучения твердой оболочки земного шара, обязанные, главным образом, применению экспериментального и теоретического методов. На 83 страницах, конечно, невозможно было сообщить успехи всей геофизики, для этого потребовалось бы написать не один том. Автор выбрал наиболее типичные и важнейшие успехи в рассматриваемой области (изучение формы и движения земли, теория изостазии, сейсмологию, учение об агрегатном состоянии вещества внутри земли и пр.) и изложил их вполне оригинально и просто. Некоторые области прикладной геофизики, которые за последние годы широко разрабатываются как у нас, так и за границей, напр. геофизическая разведка полезных ископаемых, изложены скупо. Желательно было бы появление в серии „Новейшие течения научной мысли“ отдельной книжки, посвященной современным успехам применения „физических методов“, нахождения ископаемых.

Книжка в общем издана хорошо, хотя встречаются досадные опечатки.

М. Поликарпов.

P. LASAREFF. Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants. — Librairie Scientifique Alb. Blanchard. Paris. 1928. Pp. 240.

П. Лазарев. Ионная теория возбуждения живых тканей.

Книга эта является совершенно переработанным и дополненным изданием известной монографии академика П. П. Лазарева, вышедшей в свет в 1916 году в Москве под заглавием „Исследования по ионной теории возбуждения“ и там же в 1918 году изданной на французском языке. Уже первое издание этой книги было, с некоторым запозданием правда, оценено в должной мере и на Западе. Так, например, в журнале „Scientia“ (41 т., стр. 441, 1927 г.) проф. Ботацци (из физиологической лаборатории Неаполитанского университета) пишет об этом первом издании между прочим следующее: „Лазарев — физик и, понятно, что он владеет легко математическими вычислениями, что является неопенимым преимуществом при изучении физиологических проблем такого рода, как ионное возбуждение. Подобно Нернсту, он захотел приблизиться к физиологии и из этого приближения вытекают результаты чрезвычайной важности. Но что изумляет — это та философская культура, которую он обнаруживает особенно во введении и в первой главе, а также и в некоторых подстрочных примечаниях“.

Новое издание книги Лазарева и представляет собою следующий шаг его в указанном направлении. Все главы книги, посвященные вопросам ионной теории зрения, слуха, обоняния, вкуса и т. п., переработаны автором на основании нового богатого экспериментального и теоретического материала, накопленного в его Институте за 12 лет, прошедших со времени первого издания.

Некоторая схематичность и упрощенность в постановке тех или иных проблем является несомненно умышленной, так как лишь этим путем можно было создать такую общую и охватывающую количественно всю деятельность нашей нервной и мышечной системы теорию. Лишь благодаря этому ему удалось заложить прочный фундамент и возвести в основных своих построениях прочное здание физико-химической теории деятельности нашей нервной системы.

Как показали целый ряд исследований, вышедших из Института академика П. П. Лазарева, ионная теория во всех случаях является путеводной нитью, позволяющей распутаться в очись сложных и непонятных на первый взгляд явлениях. (См., напр., работу С. В. Кравкова о разнице между цветами дополнительными и цветами последовательного контраста в „Журн. прикл. физ.“, том V, вып. доп., стр. 115.)

Без изменения из первого издания перешло лишь введение: „Quelques considérations sur les méthodes des recherches théoriques dans la physiologie“ etc.

Все более сложные математические выводы и доказательства, в отличие от первого издания, даны в виде особого приложения в конце книги.

Книга вошла в состав известной серии „Collection de Monographies Scientifiques Étrangères“.

Н. Федоров.

А. Ф. ИОФФЕ. Физика кристаллов. Гиз. Москва — Ленинград. 1929 г. Стр. 192. Ц. 4 руб.

Книжка А. Ф. Иоффе представляет собой чрезвычайно сжатое и далеко не полное изложение результатов работы, проделанной автором и его сотрудниками за последние 25 лет. Эта работа, отрывочные сведения о которой начали лишь недавно проникать в специальную и общую прессу, впервые развернулась здесь во всем своем богатстве содержания. Даже на человека, подобно мне, имевшего возможность следить за исследованиями А. Ф. Иоффе в течение последних 12 лет, обзорные полученные результаты в систематизированной форме производит глубокое впечатление. Не знаешь, чему больше удивляться: широкому ли охвату и глубокой плановности этих исследований, их широкому характеру, той простоте и ясности, которую они внесли в казалось безнадежно запутанные вопросы, или, наконец, остроумию и изысканности примененных методов.

Реферлируемая книжка представляет собой почти точный перевод с английского курса, читанного А. Ф. Иоффе в Калифорнийском университете в 1927 г. без каких-либо существенных дополнений и изменений. Первые две лекции имеют вводный теоретический характер. Остальные 15 лекций посвящены изложению экспериментальных исследований автора и его сотрудников, а также и иностранных физиков, работавших в той же области.

Из указанных 15 лекций первые четыре посвящены механическим свойствам кристаллов, а остальные 11—электрическим. Любопытно, что между этими двумя на первый взгляд совершенно различными областями отчетливо выступает ряд аналогий. Так, напр., кажущимся отклонением от закона Гука в явлениях упругой деформации и упругого последовательного соответствия кажущимся отклонения от закона Ома при прохождении электричества через кристаллы. Пластическим деформациям и прочности соответствует электрический пробой диэлектриков и разрушение их в достаточно сильных электрических полях. Далее обнаруживаются интересные аналогии и в методике разъяснения некоторых механических и электрических аномалий. Так, например, для разделения пластической деформации и разрыва, А. Ф. Иоффе воспользовался тем обстоятельством, что первая требует некоторого времени, а второй происходит практически мгновенно. Таким образом достаточно быстрое увеличение нагрузки позволяло определить предел прочности, при обычных условиях маскируемый пределом упругости. Аналогичным образом определение изменения силы тока в кристалле, при быстром изменении приложенной

разности потенциалов, позволило определить истинное сопротивление кристалла, исключив влияние сравнительно медленно меняющейся электродвижущей силы поляризации. Наконец устранение условий, уменьшающих механическую и электрическую прочность кристаллов (поверхностных трещинок в первом случае, исключение теплового и ионизационного пробоа путем понижения температуры и уменьшения толщины во втором), дало возможность достигнуть предела прочности, указываемого электрической теорией кристаллов.

Переходя к систематическому обзору содержания, я остановлюсь подробнее на второй половине книги, посвященной электрическим свойствам кристаллов. Что касается глав, посвященных механическим свойствам, то они были полностью напечатаны на страницах этого журнала (см. А. Ф. Иоффе. Механические свойства кристаллов, УФН, т. VIII, стр. 441, 1928), и потому я ограничусь простым перечнем их: глава III. Упругое последствие. IV. Предел упругости. V. Механизм пластической деформации. VI. Прочность.

Основные результаты, установленные автором и его сотрудниками в отношении электрических свойств кристаллов, сводятся к следующему:

1. (Лекция VII. Прохождение электричества через кристаллы.) При приложении к диэлектрическому кристаллу постоянной разности потенциалов ток постепенно убывает. Это убывание, как показал Иоффе, зависит от появления высоковольтной поляризационной э. д. силы. Если учесть последнюю путем непосредственного измерения или же достаточно быстрого изменения приложенной э. д. силы (за которым поляризация не поспевает), то оказывается, что прохождение э-ва через кристалл строго подчиняется закону Ома.

2. (Лекция VIII. Удельная электропроводность.) Сопротивление различных образцов одного и того же кристалла может быть приведено путем многократной очистки (рекристаллизации) к определенной стандартной величине, зависящей только от температуры T по закону $\sigma = Ae^{-a/T}$. Электропроводность кристаллов имеет ту же симметрию, как и теплопроводность, но более резко выраженную.

3. (Лекция IX. Электролиз кристаллов.) Опыты сотрудников А. Ф. Иоффе (Лукинского, Шукарева) показали, что механизм электропроводности у гетерополярных кристаллов такой же, как и у жидких электролитов. Прохождение тока связано с движением ионов, отделяющихся на электроде в полном согласии с законами Фарадея. При этом движутся обычно лишь ионы одного знака (Tubandt, Lorenz). Критикуя представления Хевеши и Сmekаля, Иоффе показывает, что в электропроводности непосредственно участвует лишь диссоциированные (т. е. оторвавшиеся от узлов решетки) ионы и что дробление кристалла, например при пластической деформации (Цеховицер), никакого влияния на электропроводность не оказывает.

4. (Лекция X. Диссоциация в кварце.) Исследуя диссоциацию и поляризацию разных кристаллов, Иоффе установил два типа, представите-

лями которых являются кварц и кальцит. В кварце диссоциационное равновесие устанавливается при обычных температурах очень медленно. При прохождении электрического тока появляются поэтому распределенные по всей толще объемные заряды. При быстром охлаждении кристалла число ионов остается неизменным, но уменьшается их подвижность. Это обстоятельство позволяет экспериментально определить степень диссоциации в кварце и подвижность отдельных ионов (так как оба следуют одному и тому же закону изменения с температурой).

5. (Лекция XI. Высоковольтная поляризация в кальците.) В кристаллах типа кальцита диссоциативное равновесие устанавливается практически мгновенно. Объемные заряды отсутствуют или вернее сосредотачиваются в чрезвычайно тонком слое (толщина около 1μ) у катода. В этом слое и создается поляризационная э. д. сила. Оказывается возможным проверить распределение потенциала в нем. Непосредственной причиной ее возникновения является повидимому уход отрицательных ионов примесей и появление избытка положительных ионов, не выделяющихся на электроде.

6. (Лекция XII. Электронная проводимость.) При нормальных условиях электронная проводимость в диэлектрических кристаллах вроде NaCl отсутствует. Она появляется однако под влиянием света при предварительном освещении кристалла рентгеновыми лучами. Последние повидимому вызывают выделение субмикроскопических частичек металла. Последующее же действие света сводится к „внутреннему фотоэлектрическому эффекту“, т. е. к вырыванию электронов из этих частичек в окружающий диэлектрик.

7. (Лекция XIV. Диэлектрические потери.) Кажущееся несоблюдение закона Джоуля в диэлектриках при определении их нагревания по формуле

$$W = \int \frac{V^2}{R} dt \quad (V — \text{разность потенциалов, } R — \text{сопротивл.})$$

объясняет автором: а) неправильным определением, б) неучетом э. д. силы поляризации. Точный расчет (связанный впрочем с несколько, по моему мнению, сомнительным принципом суперпозиции) приводит к исчерпывающему количественному объяснению диэлектрических потерь в их зависимости от частоты колебаний и температуры. Результаты расчета проверены специальными опытами А. К. Вальтера.

8. (Лекция XV. Тепловой пробой.) Излагается теория Вагнера о тепловом пробое (увеличение электропроводности в ледяные Джоулевым нагреванием), далее более точная ее форма, данная Семеновым и Фоком, и опыты А. Ф. Вальтера и Л. Инге, блестяще ее подтверждающие. При этом, однако, оказывается, что тепловая теория пробоя оправдывается только в области высоких температур.

9. (Лекция XVI. Ионизационный пробой.) В области обычных и низких температур пробой диэлектриков осуществляется путем ионизации столкновений, наступающей при очень сильных электрических полях. Теория подобной ионизации (аналогичная Таунсендовской теории иони-

защиты газов), разработана А. Ф. Иоффе, прекрасно оправдывается на опыте. Особенно существенным следствием ее является увеличение пробойного напряжения при переходе к очень тонким слоям. Электрическая прочность подобных слоев (толщиной около 1μ и меньше) оказывается в десятки и даже в сотни раз большей, чем у слоев обычной толщины. Это обстоятельство проверяется на поляризационном слое в диэлектриках типа кальцита.

10. (Лекция XVII. Предельное электрическое поле.) При увеличении поля за пределы полутораста миллионов вольт на 1 см происходит пробой слоев любой тонкости. Этот последний тип пробоя обуславливается разрушением решетки кристалла, т. е. срыванием ионов из их положений. Объясняется подобное срывание тем, что подобные предельные электрические поля имеют ту же интенсивность, как и электрические поля, которые действуют на каждый ион решетки со стороны соседних ионов.

Я не могу останавливаться на обзоре теоретических и технических перспектив, вытекающих из изложенных в книге результатов и вкратце намечаемых в последней лекции самим автором.

Об этих перспективах не мало писалось в общей прессе в связи с „высоковольтными аккумуляторами“, покамест еще не осуществленными и новой системой изоляции, находящейся в стадии технического осуществления в Германии и Америке. Это осуществление является лучшим доказательством практической полезности бескорыстного служения науке, которому А. Ф. Иоффе посвятил больше половины своей жизни.

Я. Френкель.

R. MECKE. Bandenspektren und ihre Bedeutung für die Chemie. Bornträger. Berlin. 1929. Pp. 87.

Р. Мекке. Полосатые спектры и их значение для химии.

Выдающиеся успехи, которыми спектроскопия обязана теории квантов, особенно поразительны в области учения о полосатых спектрах. Огромная сложность и запутанность этих спектров, с их тысячами отдельных линий, отсутствие руководящих принципов (вроде комбинационного принципа Ритца) при истолковании их — все это делало разработку этой области до внедрения сюда теории квантов задачей весьма благодарной. Но уже первые попытки применения принципов теории Бора к хаотической груде эмпирического материала, добытого при изучении полосатых спектров, сразу внесли сюда ясность. В настоящее время уже не может быть сомнения в том, что полосатые спектры суть спектры молекулярные — их сложность обусловлена появлением в молекуле новых степеней свободы, отсутствующих у атома.

Огромная работа по изучению полосатых спектров, проделанная за последние годы, принесла большое количество важных результатов. Прежде всего были найдены достоверные критерии для установления

природы носителей полосатых спектров, причем оказалось, что спектроскопически при некоторых специальных условиях можно обнаружить существование таких молекул, которые химикам при обычных условиях неизвестны вообще. Таковы молекулы CN , AlN , AlO и даже He_2 ! Далее, исследование полосатых спектров позволило сделать весьма существенные выводы относительно строения молекул. Оказалось возможным, например, с большой точностью вычислять такие константы молекул, как расстояние между ядрами образующих их атомов, моменты инерции, частоты собственных колебаний ядер и — что особенно важно — теплоты диссоциации.

Таким образом изучение полосатых спектров становится одним из наиболее мощных орудий познания химических свойств вещества.

Тем более ощутительно было до сих пор отсутствие в литературе достаточно полных и систематических обзоров теории полосатых спектров, пригодных для ознакомления с этой областью химиков. Реферлируемая книжка Мекке превосходно удовлетворяет этой потребности.

В восьми главах книжки рассматриваются следующие вопросы: 1. Теория полосатых спектров; 2. Строение полосатых спектров; 3. Полосатые спектры и периодическая система; 4. Валентность и полосатые спектры; 5. Определение энергии диссоциации; 6. Общая изотопия элементов и ее спектроскопическое обнаружение; 7. Химическая постоянная; 8. Полосатые спектры и удельные теплоты.

При изложении теории полосатых спектров автор пользуется аппаратом „классической“ теории квантов и лишь попутно указывает на те незначительные изменения в конечных формулах, к которым приводит новая квантовая механика. Принимая во внимание элементарный характер книжки, такой прием следует признать совершенно законным. В четвертой главе автор дает очень ясный очерк современной символики спектральных термов, за который химики несомненно будут ему очень признательны. В последней главе — работы Денисона и Турда об аномалиях в молекулярном спектре водорода. Эффективные работы Бонгефера, приведшие к разделению обычного водорода на орто-водород и пара-водород, различающиеся лишь относительным расположением моментов вращения водородных ядер (в одном случае параллельное, а в другом — антипараллельное) опубликованы в самые последние месяцы, и потому, к сожалению, не могли быть упомянуты в реферлируемой книжке.

Изложение автора отличается простотой и наглядностью и требует от читателя лишь небольших сведений из современной теории атома.

Э. Шпольский.

P. DEBYE. *Polare Molekeln.* — Leipzig, S. Hirzel 1928. Pp. VIII + 200, Preis geb. R. M. 15.50.

II. Дебая. Полярные молекулы.

Научная литература по вопросам молекулярной физики обогатилась новой весьма интересной книгой. Монография Дебая возникла в ре-

зультате ряда лекций и докладов, читанных автором во время его неоднократных поездок в Соединенные штаты Сев. Америки и была первоначально издана на английском языке (Polar Molecules. New York, The Chemical Catalog Co. 1929). Несмотря на то, что всего несколько месяцев отделяет выход немецкого издания от английского, для реферируемого немецкого издания книга была автором пересмотрена и существенно дополнена.

Содержание книги сводится к следующему. В первых трех главах Дебая излагает в классическом духе поляризационные эффекты в диэлектрике и устанавливает значение этих эффектов для химической структуры веществ. Между прочим в этих же главах приведен обширный табличный материал для величины μ — меры полярности вещества, которая с молекулярной поляризацией P связана соотношением

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left(a + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

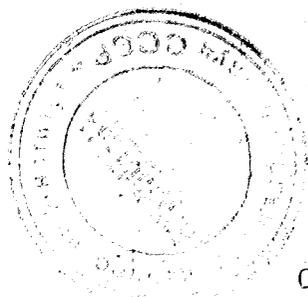
Здесь N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура. В четвертой главе делается попытка модельного описания таких полярных молекул, как HCl , H_2O , NH_3 . Пятая глава касается аномальной дисперсии электрических волн. Здесь излагаются взгляды Дебая, впервые опубликованные еще в 1913 г. в *Ver. d. Deutsch. Phys. Ges.* (Band 15); дается обобщение Максвелл-Больцмановского распределения; вводится понятие времени релаксации для полярных жидкостей; дается связь молекулярной поляризации P с частотой электромагнитной волны ν , наконец, приводится некоторая экспериментальная характеристика теории. Шестая глава посвящена весьма интересному вопросу о диэлектрической постоянной растворов электролитов. Выводится зависимость диэлектрической постоянной раствора от концентрации; результат сравнивается с экспериментальными данными. Однако этот вопрос с экспериментальной стороны довольно запутан и неопределен. Дебай это чувствует и подчеркивает, что эта глава написана им с тем, чтобы возбудить интерес теории и опыта к этому важному вопросу.

В последних четырех главах Дебай останавливается на том, что дает новая квантовая механика в теории диэлектриков. Здесь на многих страницах в довольно полной форме, автор дает основы теории Шредингера; изложение ведется настолько ясно, что физико-химик (для которых книга Дебая представляет особый интерес), не искушенный в игре с математическими символами, все же может уловить самое серьезное и важное в новом своеобразном учении о веществе. Что касается вообще результатов проникновения волновой механики в теорию диэлектрика, то пока они еще не очень значительны. Книга Дебая в этом исключительно интересном вопросе может служить лишь стимулирующим фактором к дальнейшим теоретическим и экспериментальным исследованиям.

Книга написана с присущим Дебаю мастерством: физическая сторона не затемняется излишними математическими тонкостями, но в то же

время носит отпечаток достаточно серьезного математически строгого изложения. Физик и химик одинаково найдет в этой книге объективное и в нужной мере полное изложение всех вопросов, связанных с электрическими свойствами жидкостей и растворов. Изложение ведется не сухим пересказом прошлой и текущей литературы; книга принадлежит к тому очень небольшому классу книг, в котором излагаемый материал будит новые мысли и порывы к исследованию.

А. Предводителев.



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

Главлит А-46640.

П. 21. Гиз 33014.

Тираж 2100 экз.

1-я Образцовая типография Госиздата. Москва, Валуевая, 28.