

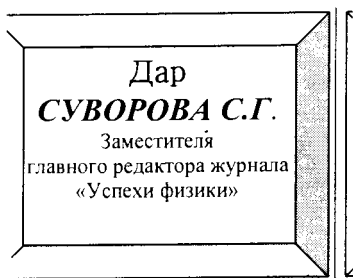
О. Д. ХВОЛЬСОН

# КУРС ФИЗИКИ

ТОМ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ

Физика 1914 – 1926 г.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ



---

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА 1926 ЛЕНИНГРАД

И/13-26



220. 12х2  
12. 12х2

772831

Гиз № 12189  
Ленинградский Гублит № 11009  
171/4 л. Отп. 3.000 экз.

## ПРЕДИСЛОВИЕ.

При составлении второй части «Дополнительного тома» к моему «Курсу физики» я должен был значительно отступить от первоначально намеченного плана, согласно которому в эту часть должно было войти изложение большого числа разнообразных вопросов. Оказалось, во-первых, что для выполнения этого плана мне пришлось бы затратить, по крайней мере, два года работы. Во-вторых, объем второй части далеко превзошел бы те размеры, которые было постановлено ему придать. Поэтому я ограничился сравнительно небольшим числом глав, посвятив их тем вопросам, которые теснейшим образом связаны с учением Бора о строении атома и с теорией квант, а также некоторым особенно важным открытиям последнего времени. Non multa, sed multum! Избранные вопросы я изложил с возможною подробностью, стараясь использовать литературу до начала 1926 года.

Глубокую благодарность приношу профессору В. К. Аркадьеву, составившему последнюю главу.

*О. Хвольсон.*

Ленинград.

Март. 1926 г.



## ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

### Квантовая теория света.

**§ 1. Световые кванты.** В главе второй § 4 было дано предварительное понятие о теории световых квант Einstein'a и были указаны некоторые из возражений, которые встретила эта теория, например, со стороны Н. А. Lorentz'a. Хотя мы имеем дело с теорией не только видимого света, но вообще лучистой энергии, мы, для краткости, и дальше будем говорить о квантовой теории света. Мы видели, что, по этой теории, поток лучистой энергии есть поток «световых квант» (точнее — квант-лучистой энергии), т.-е. как бы клочков энергии, движущихся в пустоте со скоростью

$$c = 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{сек}} \dots \dots \dots (1)$$

Количество  $\epsilon$  энергии, заключающееся в световой кванте, определяется формулой

$$\epsilon = h\nu, \dots \dots \dots (2)$$

где  $h$  — постоянная Планка, а  $\nu$  — число колебаний в соответствующем луче по теории, полагающей, что сущность света есть колебательное движение. При этом безразлично, имеем ли мы дело с упругими колебаниями эфира или с электромагнитными колебаниями теории Максвелла. С частотой  $\nu$  связана длина волны  $\lambda = c:\nu$ . Но в формуле (2), как уже было сказано в главе второй § 4, величина  $\nu$  является простым численным коэффициентом при постоянной  $h$ , характерным для данного рода луча, т.-е. для данного рода квант, при чем совершенно отсутствует представление о числе, которое показывает, сколько раз некоторое событие (напр. колебание) совершается в единицу времени, и тем более такое событие, фаза которого периодически и непрерывно меняется. Вводя в (2) длину волны  $\lambda$ , имеем

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{h \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

Квантовая теория знает только одну букву  $\epsilon$ . На формулу (3) следует смотреть как на способ вычисления кванты луча, который характеризуется величинами  $\lambda$  или  $\nu$ , взятыми из теории колебаний. Фор-

мула (3) дает нам, таким образом, как бы способ перехода (или перевода) от языка квантовой теории к языку теории колебаний и обратно. В этом параграфе мы займемся подробным и всесторонним рассмотрением световой кванты, при чем мы будем пользоваться исключительно только *C. G. S.* системой единиц. Начнем с величины  $h$ .

Частота  $\nu$  размера 1 : время, как это вытекает хотя бы из формулы  $T\nu = 1$ , где  $T$  — время одного колебания. Формула (2) дает таким образом для постоянной Планка  $h$  размер энергия  $\times$  время, что мы, как всегда (т. I и др.), выражаем символической формулой

$$\left[ h \right] = \text{энергия} \times \text{время} = \frac{ML^2}{T} \dots \dots \dots (4)$$

Того же размера величина, которая в механике называется «действием» и которая упоминается в принципе наименьшего действия, а также момент количества движения  $mvr$  (глава третья, § 3), играющий столь большую роль в учении Бора о строении атома. В *C. G. S.* системе

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ эрг.-сек.}, \dots \dots \dots (5)$$

см. формулу (6) в главе III, § 3. Длины волн мы в общих формулах должны выражать в сантиметрах, переходя затем, во многих случаях, для удобства к ангстремам  $\text{Å} = 10^{-8} \text{ см.}$

Для количества энергии, заключающейся в одной кванте, имеем

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda(\text{см})} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda(\text{см})} = \frac{1,96 \cdot 10^{-16}}{\lambda(\text{см})} = \frac{1,96 \cdot 10^{-8}}{\lambda(\text{Å})} \dots (6)$$

Вставляя в (6) для  $\lambda$  различные численные значения, мы получаем следующую табличку ( $\mu = 10^{-3} \text{ мм.}$ , см. гл. II, § 1,

$\lambda$	$h\nu$	$\lambda$	$h\nu$
3 км	$6,5 \cdot 10^{-22}$ эрг.	5000 Å	$3,90 \cdot 10^{-12}$ эрг.
3 м.м	$6,5 \cdot 10^{-16}$ »	1000 Å	$1,95 \cdot 10^{-11}$ »
300 μ	$6,5 \cdot 10^{-15}$ »	10 Å	$1,95 \cdot 10^{-9}$ »
30 μ	$6,5 \cdot 10^{-14}$ »	1 Å	$1,95 \cdot 10^{-8}$ »
1 μ	$1,95 \cdot 10^{-12}$ »	0,072 Å	$2,73 \cdot 10^{-7}$ »

Таким образом кванта среднего луча в спектре видимого света (5000 Å) содержит энергию

$$3,9 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.} \dots \dots \dots (7)$$

3 700 000 квант крайнего рентгенового луча (0,072 Å) содержат один эрг энергии. Интересно сравнить величину кванты  $\epsilon$  с другой, весьма малой величиной энергии, с которой мы встречаемся в физике, а именно с энергией  $\eta$  поступательного движения атома или молекулы при 0° С. Мы знаем, что

$$\eta = 5,621 \cdot 10^{-14} \text{ эрга} \dots \dots \dots (7, a)$$

Спрашивается: какому  $\lambda$  соответствует луч, кванта которого равна  $\eta$ ? Приравняв друг к другу (6) и (7, а), мы получаем

$$\lambda = 3,5 \cdot 10^3 \text{ \AA} = 35 \text{ \mu} . . . . . (7, б)$$

Этот луч находится в далекой инфракрасной части спектра. Одна кванта крайнего рентгенового луча ( $\lambda = 0,072 \text{ \AA}$ ) равна энергии поступательного движения 4 800 000 молекул при  $0^\circ$ . Такое число молекул заключается в 0,18 куб. мм газа, разреженного до  $10^{-9}$  атмосферы, что легко достигается современными насосами. Кванта видимого света равна энергии поступательного движения примерно 70 молекул при  $0^\circ$ .

Для дальнейшего вспомним две формулы теории относительности (т. IV):

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} . . . . . (8)$$

$$\mu \text{ (гр)} = \frac{E \text{ (эрг.)}}{c^2} = \frac{E \text{ (эрг.)}}{9 \cdot 10^{20}} . . . . . (8, а)$$

Здесь  $m_0$  есть масса произвольного покоящегося тела;  $m$  — масса того же тела, когда оно движется со скоростью  $v$ ,  $c$  — скорость света,  $E$  — какое-либо количество энергии,  $\mu$  — масса этой энергии.

Обратимся к вопросу о массе  $\mu$  кванты. На основании формулы (8, а) мы имеем

$$\mu = \frac{\varepsilon}{c^2} . . . . . (8, б)$$

Чтобы вычислить массу  $\mu$  кванты какого-либо луча, мы должны перейти к языку волновой теории. Получаем, см. (5),

$$\mu = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{c\lambda} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27}}{3 \cdot 10^{10} \lambda \text{ (см)}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-37}}{\lambda \text{ (см)}} = \frac{2,2 \cdot 10^{-29}}{\lambda \text{ (\AA)}} \text{ гр} . . . (9)$$

Эта формула дает возможность вычислить массу (в граммах) кванты любого луча, характеризованного длиной волны  $\lambda$ , выраженной в ангстремах. Эта масса оказывается весьма малой даже для крайнего рентгенового луча  $\lambda = 0,07 \text{ \AA}$ . Однако интересно сравнить массу  $\mu$  кванты с наименьшей нам известной массой, а именно с массой  $m$  электрона, которая в 1840 раз меньше массы  $M(\text{H})$  атома водорода, а  $M(\text{H}) = \frac{1}{N}$  гр, где  $N$  число Авогадро (ч. I), равное  $6,06 \cdot 10^{23}$ . Таким образом мы получаем

$$m = \frac{1}{1840} M(\text{H}) = \frac{1}{1850 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}} = 0,9 \cdot 10^{-27} \text{ гр} . . . (9, а)$$

Обозначим через  $\bar{\lambda}$  длину волны того луча, кванта которого обладает массой, равной массе электрона. Мы легко найдем  $\bar{\lambda}$ , приравняв (9) и (9, а) и положив  $\bar{\lambda}$  вместо  $\lambda$  в формулу (9). Однако, нам впоследствии понадо-

бится формула для  $\bar{\lambda}$ ; поэтому мы поступим несколько иначе. Из (9) берем равенство  $\mu = h : c\lambda$ , вставим  $\bar{\lambda}$  вместо  $\lambda$  и приравняем это выражение массе  $m$  электрона. Получаем

$$\frac{h}{c\bar{\lambda}} = m, \dots \dots \dots (9, b)$$

откуда

$$\bar{\lambda} = \frac{h}{cm} \text{ см} = \frac{h10^8}{cm} \text{ \AA} \dots \dots \dots (10)$$

Вставим  $h$ ,  $c$  и  $m$ , см. (5) и (9,а); получаем

$$\bar{\lambda} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{10} \cdot 0,9 \cdot 10^{-27}} = 0,0243 \text{ \AA} \dots \dots \dots (10, a)$$

Соответствующая этому лучу частота  $\nu$  равна

$$\bar{\nu} = \frac{c}{\bar{\lambda} \text{ (см)}} = \frac{c \cdot 10^8}{\bar{\lambda} \text{ (\AA)}} = \frac{3 \cdot 10^{10} \cdot 10^8}{0,0243} = 1,2 \cdot 10^{20} \dots \dots \dots (10, b)$$

Итак, кванта луча, длина волны которого  $\bar{\lambda} = 0,024 \text{ \AA}$ , обладает массой, равной массе одного электрона. Это луч, несомненно существующий. Он расположен в спектре несколько дальше крайних лучей, длина волн которых более или менее точно измерена ( $\bar{\lambda} = 0,072 \text{ \AA}$ ). Он принадлежит к лучам  $\gamma$ , испускаемым радиоактивными телами (т. V). Нет сомнения, что спектр лучей  $\gamma$  тянется на много октав дальше лучей рентгеновых; его иногда называют спектром ультра-рентгеновых лучей. Мы видим, что массы квант рентгеновых лучей соизмеримы с массой электрона и что между лучами  $\gamma$  существуют лучи, массы квант которых больше массы электрона. Но, например, масса кванты видимого света примерно в 200 000 раз меньше массы электрона. То же самое значение (10, а) для  $\bar{\lambda}$  мы нашли бы, приравняв (9) и (9, а), но тогда мы не получили бы интересного выражения (10) для  $\bar{\lambda}$ , которое нам еще понадобится.

Обращаемся к вопросу о количестве движения или импульсе  $K$  световой кванты. Эта величина (т. I) равна произведению массы тела на скорость его движения. Отсюда получается, что световая кванта обладает количеством движения, см. (8, b),

$$K = \mu c = \frac{\varepsilon}{c^2} c = \frac{\varepsilon}{c} \dots \dots \dots (11)$$

Формула весьма важная. Чтобы вычислить  $K$  для данного луча, мы вновь должны перейти к языку волновой теории; при этом мы получаем (С. G. S. единицы):

$$K = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda \text{ (см)}} = \frac{h \cdot 10^8}{\lambda \text{ (\AA)}} = \frac{6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 10^8}{\lambda \text{ (\AA)}} = \frac{6,54 \cdot 10^{-19} \text{ гр. см.}}{\lambda \text{ (\AA)} \text{ сек.}} \dots \dots \dots (12)$$

Курьезный результат получается, если сравнить количество движения кванты с количеством движения  $K(\text{H}_2)$  молекулы водорода, масса которой равна  $2 : N$  (число Авогадро) =  $2 : 6,06 \cdot 10^{23}$  (в граммах). Скорость ее

примем равной  $2000 \frac{м}{сек.} = 2 \cdot 10^3 \frac{см}{сек.}$ , что соответствует температуре в  $46^\circ C$ . Получается

$$K(H_2) = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^3}{6,06 \cdot 10^{23}} = 6,6 \cdot 10^{-19} \frac{гр. см.}{сек.} \dots \dots \dots (12, a)$$

Это число случайно как раз равно числителю последнего выражения в (12). Это показывает, что кванта рентгенового луча  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  имеет такое же количество движения, как молекула водорода при  $46^\circ C$ . Длина волны  $\lambda = 1 \text{ \AA}$  приблизительно соответствует характеристическому лучу  $K\alpha_1$  брома, а также одному из лучей  $L$  ртути (гл. VI, § 4).

Определим, далее, длину волны  $\lambda'$  того луча, количество движения  $K$  кванты которого равно количеству движения электрона, движущегося вокруг ядра атома водорода по ближайшей к ядру орбите. В главе III, § 3 мы видели, что скорость этого электрона равна  $v_0 = 2,19 \cdot 10^8 \frac{см}{сек.}$ . Поэтому количество движения этого электрона равно, см. (9, а),

$$K(\text{электр. в Н}) = mv_0 = 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 2,19 \cdot 10^8 \frac{гр. см.}{сек.} \dots \dots \dots (12, b)$$

Сравнивая (12) с (12, b) и подставив в (12)  $\lambda'$  вместо  $\lambda$ , находим

$$\frac{6,54 \cdot 10^{-19}}{\lambda'(\text{\AA})} = 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 2,19 \cdot 10^8, \dots \dots \dots (12, c)$$

откуда

$$\lambda' = \frac{6,54 \cdot 10^{-19}}{0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 2,19 \cdot 10^8} = 3,3 \text{ \AA} \dots \dots \dots (12, d)$$

Это длина рентгеновых лучей группы  $K$  для кальция, а также различных лучей группы  $L$  для теллура, олова, индия, кадмия и серебра. Итак, количество движения квант этих лучей равняется количеству движения электрона на первой орбите атома водорода.

**§ 2. Характеристика борьбы двух теорий света.** В предыдущем параграфе мы подробно рассмотрели запас энергии, массу и количество движения (импульс) тех световых квант, поток которых по теории, предложенной Эйнштейном, должен представлять сущность явления лучистой энергии. Эта теория должна стать на место теории колебаний, распространяющихся в пространстве. К последней относятся величины: частота  $\nu$ , период  $T$  ( $\nu T = 1$ ), амплитуда, длина волны  $\lambda$ , такие термины, как волновая поверхность, оптическая длина луча, разность хода двух лучей, и такие принципы, как принцип Гюйгенса. Все эти величины, термины и т. д. чужды квантовой теории. Из них только величина  $\nu$  входит в самую основу этой теории, но, как уже было сказано, лишь как множитель, отличающий различные кванты друг от друга, но совершенно лишенный того понятного физического смысла, которым обладает число  $\nu$ , как частота, в теории колебаний.

Прежде всего укажем, как названные две теории относятся к понятию об интенсивности потока лучистой энергии, которое характеризуется количеством энергии, выраженным хотя бы в эргах, протекающим в одну секунду через площадь квадратного сантиметра, перпендикулярную к направлению потока. Мы знаем (т. II), что, по волновой теории, интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды колебаний для данного рода лучей, т.-е. для данных  $\nu$  или  $\lambda$ . При данной амплитуде интенсивность зависит от  $\nu$  (или  $\lambda$ ), но эта зависимость мало интересна и почти никакой роли не играет при объяснении различных физических явлений. Это связано еще и с тем, что гетерохромная фотометрия пока еще весьма мало развита. Во всяком случае ясно, что весьма яркий красный или даже инфракрасный поток лучей может обладать гораздо большей интенсивностью, чем очень слабый синий или фиолетовый, хотя для второго частота  $\nu$  больше, чем для первого. Стоит только вспомнить распределение энергии в излучении абсолютно черного тела (т. II) даже при температуре в несколько тысяч градусов. Представим себе какое-либо действие потока лучистой энергии, которое, по самому своему существу, несомненно должно зависеть от интенсивности потока, т.-е. от того, что для лучей видимых называется «силой света». Вполне ясно, что такое действие должно по теории колебаний зависеть от амплитуды колебаний, а род лучей ( $\nu$  или  $\lambda$ ) должен играть сравнительно весьма мало интересную и вполне второстепенную роль. Яркий красный свет должен непременно вызвать гораздо сильнее действие, чем, например, очень слабый свет фиолетовый.

Совершенно иной ответ дает квантовая теория на вопрос об интенсивности потока лучистой энергии. Для данного рода лучей, т.-е. для данных величин квант  $\epsilon$ , интенсивность должна быть пропорциональна густоте потока этих квант, т.-е. числу квант, находящихся в данный момент в единице объема, например, в одном кубическом сантиметре. Но в то же время интенсивность действия потока должна в высокой степени зависеть от рода лучей, т.-е. от величины самих квант  $\epsilon$ , от количества энергии, содержащейся в каждой отдельной кванте. Итак, в вопросе об интенсивности потока лучистой энергии две теории приводят к двум существенно различным картинам: по волновой теории мы имеем дело с квадратом амплитуды колебаний, по квантовой — с числом квант в единице объема; в волновой теории род лучей почти никакой роли не играет, по квантовой — огромное значение рода лучей совершенно понятно.

Может-быть, небесполезно запомнить такую картину, относящуюся к квантовой теории: красные лучи — это поток мелкой дроби; фиолетовые лучи — поток крупной дроби; крайние ультрафиолетовые лучи — поток ружейных пуль; лучи Рентгена — поток пушечных ядер возрастающего калибра; наконец, ультрарентгеновые лучи, т.-е. лучи  $\gamma$ , — снаряды («чемоданы») осадных орудий.

В настоящее время мы являемся свидетелями борьбы двух теорий света, которая, строго говоря, продолжается уже двадцать лет (с 1905 г.),

и конец которой пока еще не предвидится. Эта борьба теории колебаний (электромагнитных) и теории квант в значительной степени напоминает ту, которая происходила, главным образом, в первой половине прошлого столетия между волновой теорией (в ее первоначальном виде упругих колебаний эфира) и теорией истечения Ньютона. Замена Huyghens'a и Fresnel'я Maxwell'ом и Н. А. Lorentz'ом, а Ньютона — Эйнштейном существенной роли не играет. Перед нами основной вопрос: как ныне две борющиеся теории справляются с задачей объяснить всевозможные явления лучистой энергии? Каков, вообще, характер этой борьбы? Ответ на этот вопрос показывает, что происходящая перед нами борьба представляет весьма странную, небывалую в истории физики (а может-быть и всех других наук) картину. Обычно, борьба двух теорий, старой *A* и новой *B*, служащих для объяснения некоторой группы несомненно родственных между собой явлений, протекала, более или менее, по следующей программе. Обе теории, хорошо ли, худо ли, объясняли все, или, по крайней мере, большую часть данной группы явлений. Некоторые из этих объяснений давались, может-быть, с натяжкой, требовали добавочных гипотез, или представлялись, вообще, мало удовлетворительными. Но, во всяком случае, обе теории относились к одной и той же группе явлений. В каком же случае борьба кончалась и новая теория *B* становилась на место старой *A*, от которой науке приходилось отказаться? История физики (вероятно и других наук) показывает, что это происходило тогда, когда объяснения теории *B* оказывались проще, яснее, с меньшими натяжками, с меньшим числом добавочных гипотез, чем объяснения теории *A*. Далее, когда теория *B* шла дальше теории *A*, т.е. могла объяснить и такие явления, которые для теории *A* оставались необъяснимыми; когда теория *B* предсказывала новые явления, затем действительно находимые на опыте, но непонятные для теории *A*. Наконец, решающим моментом, нередко, являлась наличность несогласных между собой предсказаний двух теорий относительно качественного или количественного характера какого-либо явления, при чем опыт подтверждал предсказание теории *B*. Примером последнего может служить опыт Foucault (т. II) сравнения скоростей света в воздухе и в воде. Такова обычная картина борьбы двух теорий в физике и, по всей вероятности, во всех других науках, особенно естественных.

Совершенно другую, небывалую и, можно сказать, курьезную картину представляет нам современная борьба волновой и квантовой теорий лучистой энергии. Сущность дела заключается в следующем. Все явления лучистой энергии приходится разделить на две группы, которые, однако, так тесно между собой связаны, что не может быть ни малейшего сомнения в том, что все явления обеих групп возникают на одной и той же почве и должны быть объяснены на основании одной и той же гипотезы о сущности лучистой энергии. Назовем эти две группы явлений первой и второй. Группу первую представляет все то необъятное разнообразие явлений, которое мы наблюдаем при свободном распространении

лучистой энергии, т.е. почти вся оптика XIX столетия. Сюда относятся: отражение, преломление, дисперсия, интерференция, диффракция, поляризация и двойное лучепреломление. Как наиболее характерные, мы выделим интерференцию и поляризацию. Известно (т. II), как блестяще волновая теория справлялась с задачей объяснить мельчайшие детали этих явлений, как она предсказывала новые явления, например коническую рефракцию в двусосных кристаллах (т. II). Группу вторую составляют все явления, связанные с испусканием и поглощением лучистой энергии; они происходят в атомах и молекулах материи. Объяснение этих явлений дает квантовая теория не менее удачно, чем волновая теория объяснение явлений первой группы.

Однако, наиболее важным и характерным для современного положения вопроса о лучистой энергии является следующий факт, который и представляется чем-то совершенно новым и небывалым. Волновая теория, столь блестяще объясняющая явления первой группы, оказывается совершенно бессильной дать какое-либо разумное объяснение явлений второй группы. Эти явления представляются не только непонятными, если исходить из теории волновой, но, можно сказать, бессмысленными, противоречащими элементарной логике, приложенной к основам этой гипотезы. Наоборот, квантовая теория, весьма легко и изящно объясняющая явления второй группы, можно сказать, даже не знает, как приступить к явлениям группы первой. Действительно: летят отдельные кванты, клочки лучистой энергии, содержащие различные запасы энергии, как бы неодинаковой величины. Нет возможности представить себе, каким образом, исходя из этой картины и не вводя какие-то сложные, во всяком случае пока никому неизвестные, добавочные гипотезы, можно дойти до таких явлений, как интерференция и поляризация. Каким образом кванты, встречаясь, могут усиливать или ослаблять друг друга, т.е. располагаться гуще или разреженнее, не меняя при этом количества энергии, которые приходится на отдельные кванты, так как такое изменение величины  $\epsilon$  соответствовало бы замене одного рода лучей другими, например, для видимых лучей — изменению окраски. Слияние нескольких квант или раздробление кванты дает, соответственно, перемещение луча в спектре в сторону рентгеновых или в сторону инфракрасных лучей и притом без изменения интенсивности потока. Изложенное, в той же мере, относится к явлениям хотя бы прямолинейной поляризации лучей. Непостижимо, каким образом вращение луча вокруг самого себя на  $90^\circ$  может так сильно влиять на дальнейшую судьбу луча, на то, что с ним происходит при отражении, преломлении, прохождении через кристаллы (т. II) и т. д.

Итак, каждая из двух теорий имеет свою область явлений, в которой она оказывается, можно сказать, идеальной, и в которой она является повластным хозяином. До недавнего времени две области были так резко разграничены, что трудно было указать такое явление лучистой энергии, которое могло бы быть объяснено обеими теориями. Представим себе два тела  $M$  и  $N$  на произвольном друг от друга расстоянии. Все происходящее

в  $M$  и  $N$  есть область квантовой теории, а все, что находится между  $M$  и  $N$ , есть царство волновой теории. Иначе говоря: начало и конец потока лучистой энергии принадлежит квантам, а середина — колебаниям и волнам. Между тем ясно, что нельзя вводить две совершенно разнохарактерные гипотезы для различных частей несомненно одного и того же явления. Допустим, что  $M$  испускает, а  $N$  поглощает кванты, а между  $M$  и  $N$  мы имеем распространяющееся колебательное движение с его волновыми поверхностями. Спрашивается, каким же образом кванты, вылетев из атомов тела  $N$ , развертываются в волновые поверхности, и каким образом эти поверхности вновь свертываются в кванты, дойдя до атомов поглощающего тела  $N$ . Добавим еще ряд замечаний.

Чистая квантовая теория отказывается от всякого представления о каких-либо колебательных движениях, которые играли бы роль в явлениях лучистой энергии. Однако мы знаем, что лучи Герца представляют одну из разновидностей лучистой энергии и отличаются только количественно от других разновидностей, например от лучей видимых, лучей Рентгена и т. д. Между тем совершенно ясно, что источник этих лучей, электрический разряд, имеет колебательный характер; при помощи быстро-вращающегося зеркала можно непосредственно видеть отдельные колебания (опыты Feddersen'a, т. V). Итак, выходит, что в антенне мы имеем непрерывный ряд колебаний, тесно между собой связанных, а распространяются во все стороны не такие же колебания, но отдельные, независимые друг от друга кванты. Как же понимать их происхождение?

Самым больным является в квантовой теории лучистой энергии вопрос: что такое реально представляют собою кванты? Каковы их форма и величина? На эти вопросы нет ответа; мы только знаем, что кванта не столько «содержит» определенное количество энергии (к такому представлению мы ведь привыкли), сколько и есть определенное количество, летящий клочек лучистой энергии. Нет возможности этого себе представить: какой формы и какой величины кванта? Невольно представляются кванты в виде мельчайших шариков, поток которых может проникать через различные тела, например через зрачок до сетчатой оболочки глаза. Однако мы видели, что некоторые соображения (Н. А. Lorentz'a, гл. II, § 4) приводят к выводу, что кванты должны иметь огромные размеры, что их поперечные сечения превышают размеры объективов больших телескопов. Другие соображения приводят к результату, что поперечное сечение кванты не так уже велико, но что ее длина измеряется метрами. Тут пока все темно и не вразумительно и является большим минусом для теории квант. Впрочем, следует иметь в виду, что и волновая теория в ее современном виде представляется совершенно непонятной, если вспомнить об электромагнитных колебаниях в абсолютно пустом пространстве, в котором эфира вовсе нет, или, если он существует, то он в этих колебаниях никакой роли не играет. Итак, каждая из двух теорий имеет свою область явлений, с объяснениями которой она идеально справляется; каждая оказывается бессильной в другой области; но каждая имеет, кроме того, и свои слабые стороны, свои большие вопросы.

Нетрудно указать на одно явление, которое, если бы удалось его отдельно наблюдать, могло бы решить вопрос, исходят ли от лучеиспускающего центра волны или кванты. На основании закона сохранения (векториального) количества движения  $K$  мы знаем, что под влиянием внутренних сил не может измениться общее количество движения системы тел. Если часть (масса  $m$ ) тела отлетает от него со скоростью  $v$ , то оставшаяся часть (масса  $M$ ) должна получить скорость  $V$  по направлению, обратному направлению скорости  $v$ , при чем по абсолютной величине  $MV = mv$ ; на этом основана так называемая отдача ружей, пушек и т. п. Если атом испускает кванту, обладающую, как мы видели, некоторой массой, см. (9), то эта кванта летит в каком-нибудь одном направлении, что и привело к термину игольчатое лучеиспускание (Nadelstrahlung) или точечное (Punktstrahlung), см. гл. II, в конце § 5. Кванта вылетает из атома, обладая количеством движения  $K = \epsilon : c$  (см. 11), и такое же количество движения должен приобрести атом, т.-е. он должен прийти в движение по направлению, обратному направлению, испускания кванты. Волновая (электромагнитная) теория также приводит к результату, что лучистая энергия обладает количеством движения и что поэтому тело, односторонне

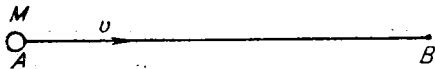


Рис. 1.

лучеиспускающее, должно подвергаться толчку (импульсу) в сторону, обратную лучеиспусканию. Однако, свободный атом лучеиспускает во все стороны, а потому атом должен оставаться неподвижным, т.-е. не подвергаться импульсу. К сожалению, невозможно наблюдать лучеиспускания отдельного свободного атома и решить вопрос о том, сопровождается ли оно «отдачей», или нет. Можно сказать, что пока еще не придумано опыта, который бы сыграл в XX столетии ту решающую роль, которую при аналогичных обстоятельствах сыграл опыт Foucault в XIX столетии.

**§ 3. Принцип Допплера.** Та борьба двух теорий, о которой было сказано в § 2, была бы окончена, если бы одной из них удалось завоевать область другой, т.-е. если бы волновая теория смогла объяснить все явления, связанные с испусканием и поглощением лучистой энергии, или если бы квантовая теория показала, как объяснить все те явления, которые наблюдаются при распространении лучей, и которые так полно и сравнительно просто разъясняются теорией волновой. Непрерывно делаются попытки то с одной, то с другой стороны проникнуть в чужую область. О полной удаче, об окончательно достигнутых результатах пока говорить не приходится. Об одной, до сих пор, пожалуй, единственной, вполне удачной попытке мы скажем подробнее; мы имеем в виду объяснение, на основании квантовой теории, принципа Допплера (т. I и II), данное швейцарским ученым E. Schrödinger'ом (1922). Названный ученый дал довольно сложный и длинный вывод, который приводит его к той сложной формуле, которую дает принцип относительности для принципа Допплера. Так как для нас важна только основная мысль, дающая возможность объяснить этот принцип на началах квантовой теории, мы можем ограничиться чрезвычайно

упрощенным выводом, рассматривая самый простой случай применения принципа Допплера. На языке волновой теории этот принцип, в применении к явлениям лучистой энергии, заключается в простейшем случае в следующем. Положим, что *A* (рис. 1) есть лучеиспускающий атом; в *B* находится наблюдатель. Если *A* и *B* находятся в покое и атом *A* испускает монохроматические лучи с частотой  $\nu$ , то и наблюдателя *B* достигнут лучи той же частоты  $\nu$ . Положим теперь, что источник *A* движется со скоростью  $v$  по направлению к *B*, при чем  $v$  весьма мало сравнительно со скоростью  $c$  распространения лучей. В этом случае лучи, доходящие до наблюдателя *B*, будут уже обладать не частотой  $\nu$ , но несколько большей  $\nu'$ ; введем обозначенное  $\nu' - \nu = \Delta\nu$ . Тогда принцип Допплера приводит к простой формуле

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (13)$$

Легко вывести более общую формулу, во-первых, для случая, когда  $v:c$  не очень малая величина, и, во-вторых, когда направление скорости  $v$  движения источника составляет произвольный угол с направлением *AB*. Принцип относительности приводит (т. V) к более сложной формуле, которая, однако, в рассматриваемом простом случае сводится к формуле (13). Если вспомнить вывод общей формулы Допплера в т. I (без принципа относительности), то должно было казаться, что этот вопрос всецело принадлежит к области тех явлений, которые могут быть объяснены исключительно только при помощи волновой теории. Приведем упрощенный вывод E. Schrödinger'a. Прежде всего переведем формулу (13) на язык квантовой теории. Помножим числитель и знаменатель первой дроби на постоянную Планка  $h$ ; приняв во внимание, что  $h\nu = \varepsilon$  и  $h\Delta\nu = \Delta\varepsilon$ , мы получаем

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (14)$$

Здесь  $\varepsilon$  те кванты, которые вылетали бы из атома *A*, если бы он оставался неподвижным, и которые в этом случае долетали бы до наблюдателя *B*. Но атом *A* движется со скоростью  $v$  по направлению к *B*, вследствие чего вылетающая из него, по направлению *AB*, кванта, как мы сейчас увидим, увеличивается на некоторую величину  $\Delta\varepsilon$ , которую мы и должны определить. Нам известно, что при покоящемся атоме кванта  $\varepsilon$  возникает на счет внутренней энергии атома, как это указывается теорией Бора (гл. III). Когда атом движется, то его количество движения  $Mv$ , где  $M$  его масса, уменьшается, вследствие «отдачи», на величину, равную количеству движения самой кванты, которое равно  $\varepsilon:c$ , см. § 11. Таким образом получается равенство

$$-\Delta(Mv) = \frac{\varepsilon}{c} \dots \dots \dots (14, a)$$

Скорость атома, а следовательно и его кинетическая энергия, уменьшились при испускании кванты вследствие отдачи. Потерянная энергия должна

была появиться в кванте, которая увеличивается на некоторую величину  $\Delta\varepsilon$ , так что

$$-\Delta\left(\frac{1}{2}Mv^2\right) = \Delta\varepsilon \dots \dots \dots (14, b)$$

Пренебрежем теперь тем изменением массы  $M$  атома, которое, на основании принципа относительности, должно было сопровождать изменение ее скорости. Тогда (14, a) и (14, b) дают

$$-M\Delta v = \frac{\varepsilon}{c} \quad \text{и} \quad -Mv\Delta v = \Delta\varepsilon \dots \dots \dots (14, c)$$

Разделив второе равенство на первое, получаем

$$v = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} c \dots \dots \dots (14, d)$$

или

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{v}{c} \dots \dots \dots (15)$$

Это не есть формула (14), выражающая принцип Доплера. Если в нее подставить  $\varepsilon = h\nu$  и  $\Delta\varepsilon = h\Delta\nu$  и сократить на  $h$ , то получается формула (13), т.е. принцип Доплера на языке волновой теории. Заметим, что E. Schrödinger рассматривает также и общий случай, когда скорость  $v$  атома составляет произвольный угол с направлением  $AB$ . Может показаться, что все эти рассуждения приложимы и к случаю покоящегося атома  $A$ . Но это неверно; вторая из формул (14, c) показывает, что при  $v = 0$  получается  $\Delta\varepsilon = 0$ . Это связано с тем, что покоящийся атом обладает кинетической энергией (движения) нуль, которая уменьшиться не может, так как она, по существу, не может быть величиной отрицательной. Общая теория Schrödinger'a рассматривает относительное движение источника  $A$  и наблюдателя  $B$  и приводит к формулам теории относительности, впервые выведенным Эйнштейном.

**§ 4. Попытки построения моста между двумя теориями.** В § 2 была дана характеристика современной борьбы двух теорий света (лучистой энергии), волновой и квантовой. Мы видели, что каждая из двух теорий превосходно объясняет определенную часть явлений лучистой энергии и совершенно бессильна разъяснить происхождение остальной части тех же явлений. В § 3 была рассмотрена удачная попытка захвата теорией квант одного уголка чужой области. За последние немногие годы появилось весьма большое число работ, цель которых — построить мост между двумя теориями, каким-нибудь способом уничтожить ту двойственность основных представлений, которая ныне безобразит важнейший отдел физики. В работах, произведенных с этой целью, можно отметить четыре направления.

I. Ученые старались дополнить простую квантовую теорию такими добавочными гипотезами, которые давали бы возможность объяснить явления отражения, преломления, дисперсии, интерференции, диффракции и поляризации. В первую очередь приходилось придать величине  $\nu$ , частоте

колебаний в теории волн, понятный смысл по отношению к световой кванте, присоединяя к ней представление о некотором периодическом явлении.

II. Второе направление характеризуется попытками соединить обе теории в одно целое, при чем допускается одновременное существование как квант, так и волн.

III. Предлагаются существенно новые теории.

IV. В весьма редких случаях делались попытки объяснить, при помощи добавочных гипотез, на основании волновой теории некоторые из явлений, легко объясняющихся теорией квант.

Заметим еще следующее:

1. Число работ весьма велико; они продолжают непрерывно появляться. Строгого их разделения, соответственно указанным четырем направлениям, провести невозможно.

2. Во многих работах играет большую роль вопрос о столкновении между квантой и электроном. Мы видели, см. (11), что кванта обладает количеством движения  $K = \frac{\varepsilon}{c}$ . Предполагается, что к столкновению кванты с электроном приложимы законы сохранения энергии и сохранения импульса силы, подобно тому, как мы в § 3 прилагали эти законы к случаю вылетания кванты из атома, см. (14, а) и (14, в).

3. Весьма большую роль играет во многих работах явление, открытое А. Н. Compton'ом (1923), тесно связанное со сказанным в п. 2 о сохранении энергии и импульса при столкновении кванты с электроном. В виду обширной литературы, связанной с явлением А. Н. Compton'a, мы рассмотрим его отдельно в одном из следующих параграфов.

4. Почти все работы, которые мы намереваемся упомянуть в этом параграфе, отличаются большим объемом и сложностью выводов, так что мы должны будем ограничиться намеками на исходные положения и на главные результаты.

5. Вряд ли существует надобность в сколько-нибудь подробном изложении сюда относящихся работ, за весьма немногими исключениями. Дело в том, что мы, как это видно из содержания § 2, ныне переживаем какой-то переходный период истории физики. Надо надеяться, что он продлится не слишком долго, и что он кончится, когда появится совершенно новая мысль, или когда одна из уже высказанных примет такую форму, на столько разовьется вширь и вглубь, что окажется достаточно мощной, чтобы уничтожить ныне существующую двойственность и вывести физику из того тупика, в котором она находится. Ясно, что тогда большинство из сюда относящихся работ потеряют всякое значение и будут представлять лишь некоторый исторический интерес. Мы увидим, что таково уже в настоящее время положение некоторых работ и между ними таких, которые при своем появлении произвели весьма большое впечатление, так что на них возлагались большие надежды. Некоторые работы

мы помещаем только в обзор литературы. Заметим еще, что авторы развивали свои мысли в рядах статей, большую часть небольшого объема. Исключение составляет пока L. de Broglie, который, опубликовав также сперва ряд мелких статей, затем широко развил свою теорию и всю ее изложил в обширной статье (начало 1924 г.), содержащей более ста страниц. Эту работу мы, прежде всего, вкратце и рассмотрим.

По теории L. de Broglie (Л. де Бройль) кванты суть материальные частицы, масса которых весьма мала, что впрочем согласно с формулой (9); таким образом существуют трех родов частицы: электроны, протоны и кванты, или «нейтроны». Всякая частица сопровождается при своем движении «фазовой» или «ведущей» волной, о строении и характере которой ничего определенного не высказывается. Эти волны не обладают никакой энергией, которая присуща только частицам. Последние могут в атомах вызывать прогрессивные явления, т.е. такие изменения состояния, при которых общий запас энергии атома увеличивается; регрессивные же явления могут вызываться волнами, играющими в этом случае роль как бы спускового механизма. Частота  $\nu$  колебаний в ведущей волне, связанной с движущейся частицей, пропорциональна энергии  $\epsilon$  этой частицы, при чем  $\epsilon = h\nu$ , где  $h$  постоянная Планка. Покоящаяся кванта приобретает, в виду того, что ее масса так мала, под влиянием самой малой силы, скорость, близкую к «критической скорости»  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см в сек. Таким образом, скорость световых квант может быть различная, хотя и близкая к  $c$ , но никогда не достигающая этой величины. Когда частица движется, то ее масса и энергия увеличиваются, см. (8). Пользуясь специальным принципом относительности (т. V), de Broglie доказывает, что и частота  $\nu$  должна в этом случае измениться. Действительно, пусть  $m_0$  масса покоящейся частицы и  $\nu_0$  соответствующая ей частота волны, которая с этой частицей связана. Энергия частицы равна  $m_0 c^2$ , и ее de Broglie принимает равной величине  $h\nu_0$ , имеющей смысл только для волны. Равенство  $m_0 c^2 = h\nu_0$  дает

$$\nu_0 = \frac{m_0 c^2}{h} \dots \dots \dots (16)$$

Когда частица движется со скоростью  $v$ , то для покоящегося наблюдателя масса  $m = m_0 : \sqrt{1 - \beta^2}$ , где  $\beta = v : c$ , так что энергия равна  $m_0 c^2 : \sqrt{1 - \beta^2}$ . Если  $\nu$  частота волны, замечаемая тем же наблюдателем, то очевидно

$$\nu = \frac{m_0 c^2}{h \sqrt{1 - \beta^2}} \dots \dots \dots (16, a)$$

Однако, с другой стороны, специальный принцип относительности учит, что периодическое движение, связанное с движущимся телом, представляется неподвижному наблюдателю замедленным в отношении  $1 : \sqrt{1 - \beta^2}$ , так что, вместо (16), он должен был бы наблюдать частоту

$$\nu_1 = \frac{m_0 c^2}{h} \sqrt{1 - \beta^2} \dots \dots \dots (16, b)$$

(знаменитое отставание движущихся часов). Формулы (16, а) и (16, б) различны. Это затруднение устраняется, если сравнить фазу колебания  $\nu_1$  с фазой фиктивной волны, частота которой  $\nu$  и скорость которой по направлению движения частицы равно  $c : \beta$ . Простое вычисление показывает, что если в какой-либо момент фазы одинаковы, то их одинаковость сохраняется и позже без изменения. Таким образом  $c : \beta$  (или  $c^2 : v$ ) есть скорость распространения фазы колебаний, между тем как  $v$  оказывается равным групповой скорости, которая (как в оптике) одинакова со скоростью распространения энергии или, что в данном случае одно и то же, — массы. Итак, групповая скорость волн  $\nu$  равна скорости  $v$  частицы, с которой эти волны связаны. Далее, de Broglie доказывает, что орбиты частиц в данном силовом поле совпадают с лучами, т. е. с ортогональными траекториями волновой поверхности, сопровождающей частицу, движущуюся не прямолинейно и не равномерно. При этом он пользуется принципом наименьшего действия **Maupertius-Hamiltona** в тесной связи с родственным ему принципом **Fermat'a** наименьшего времени прохождения луча от одной точки до другой. Заметим, кстати, что знаменитый итальянский математик **T. Levi-Civita** недавно дал превосходное изложение связи между упомянутыми двумя принципами в книге «**Fragen der klassischen und der relativistischen Mechanik**», IV лекция, изд. Springer'a, 1924 г. Кроме этих двух принципов de Broglie пользуется четырехмерным пространством, соответственно общей теории относительности. Для длины волны  $\lambda$  в том месте силового поля, в котором частица обладает скоростью  $v$ , он находит выражение

$$\lambda = h \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m_0 v} = \frac{h}{mv}, \dots \dots \dots (17)$$

где  $m_0$  — масса покоящейся, а  $m$  — масса движущейся частицы. Весьма любопытно, что из этой формулы вытекает простое физическое разъяснение загадочных возможных орбит в теории Бора, которая определяет радиусы  $r$  этих орбит из равенства

$$mrv = n \frac{h}{2\pi}, \dots \dots \dots (17, a)$$

где  $m$  — масса движущейся частицы

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \dots \dots \dots (17, b)$$

Последние две формулы дают

$$2\pi r = \frac{nh}{mv} = \frac{nh \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{m_0 v}, \dots \dots \dots (17, c)$$

Теперь мы получаем для числа волн, укладывающихся на возможной орбите, см. (17) и (17, с),

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = n, \dots \dots \dots (18)$$

Оказывается, что порядковое число орбиты в теории Бора равняется числу волн, укладывающихся на этой орбите. Иначе: возможные орбиты теории Бора суть те, на которые укладывается целое число волн того колебательного движения, которое сопутствует электрону. Мы имеем здесь нечто в роде условия резонанса. Мы не можем входить в дальнейшие подробности, относящиеся, например, к объяснению явлений интерференции и диффракции и ко многим другим вопросам. В своей последней работе (1925) de Broglie показывает, что частота  $\nu_0$ , связанная с покоящейся массой, см. (19), соответствует явлению сложения двух шаровых волновых поверхностей, из которых одна сходящаяся, а другая расходящаяся, при чем частота у них  $\nu_0$ , а скорость распространения равна  $c$ .

Если приложить формулу (16) к электронам, то  $m_0 = 0,9 \cdot 10^{-27}$  гр, см. (30) главы I; далее  $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$  эрг./сек., см. (5), и  $c^2 = 9 \cdot 10^{20}$ . Если эти числа вставить в (16) и затем еще вычислить соответствующую длину волны  $\lambda_0 = c : \nu_0$ , то получается

$$\left. \begin{aligned} \nu_0 &= 1,2 \cdot 10^{20} \text{ сек.}^{-1} \\ \lambda_0 &= \frac{c}{\nu_0} = \frac{h}{cm_0} = 0,024 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (18, a)$$

Понятно, что получилось  $\lambda_0 = \lambda$ , см. (10, a), так как с самого начала было принято, что масса  $m_0$  частицы, в данном случае масса электрона, равняется массе  $\mu$  кванты  $\epsilon = h\nu_0$  сопровождающего луча, т.-е.  $h\nu_0 : c^2$ , см. (8 b), что и дало формулу (16).

Нельзя не признать, что основы теории de Broglie представляются весьма мало ясными, а сама теория еще далеко не законченной. Возможно, что ее дальнейшее развитие приведет к выяснению основ и к дальнейшим полезным результатам. За это говорит следующее обстоятельство. В 1924 и 1925 гг. появились две работы А. Einstein'a, который также приходит к результату, что [каждое поступательное движение материальной частицы соединено с «волновым полем», которое определяет кинематику частицы. Einstein принимает формулу (17) de Broglie и прилагает ее к теории газов при низких температурах, а W. Elsässer к явлениям, которые обнаруживаются при медленных движениях электронов в газах.

Скажем несколько слов о другой теории, которую предложили весной 1924 г. N. Bohr, J. C. Slater и K. A. Kramers, и которая вызвала огромный интерес, произвела, можно сказать, величайшую сенсацию. К ней уже теперь (октябрь 1925 г.) относится то, что было выше сказано в п. 5: она представляет ныне только исторический интерес, как поразительно смелая, но в то же время отчаянная попытка выйти из тузика, на которую решился такой великий ученый, как N. Bohr. Наиболее характерная черта теории, предложенной совместно выше названными тремя учеными, заключается в частичном отказе от принципа сохранения энергии. Мы пользуемся этим принципом не только в том случае, когда имеем дело с телами макроскопическими, но и при всех соображениях и выводах,

относящихся к явлениям атомным, внутри-атомным и между-атомным. Для названных ученых возникла дилемма: отказаться от волновой теории или от принципа сохранения энергии в указанной области, недоступной непосредственному наблюдению. Отказаться от волновой теории — невозможно. Прав был Н. Hertz в своей знаменитой речи, произнесенной в 1889 г. на [съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Гейдельберге, когда он сказал: «Что такое свет? Со времен Юнга и Френеля мы знаем, что это — волновое движение.... Сомнения уже невозможны; отказаться от этих представлений для физики немислимо (undenkbar). Волновая теория света.... достоверность (Gewissheit)». Пришлось решиться на второе, т.е. допустить, что в отдельных атомных процессах закон сохранения энергии не применим и что он точно оправдывается лишь как статистическое среднее для совокупности огромного числа одинаковых элементарных процессов. Мы знаем, что нечто подобное относится ко многим физическим законам, прежде всего ко второму началу термодинамики. Нет надобности входить в дальнейшие подробности, так как Bohr (см. ниже) отказался от этой теории. Приведем лишь некоторые ее допущения, чтобы показать, до каких странностей приводят современные, можно сказать — отчаянные попытки ученых выйти из того тупика, в котором ныне находится физика, благодаря борьбе двух теорий — лучистой энергии. Предполагалось, что переходы системы от одного состояния в другое, при которых ее энергия уменьшается, никаким излучением не сопровождаются; а переходы, при которых энергия увеличивается, происходят без поглощения извне притекающей энергии. Зато во время стационарного состояния происходит непрерывное лучеиспускание, но без изменения этого состояния, а следовательно и энергии системы. А именно могут испускаться лучи всех тех частот, которые, по формуле  $E_k - E_i = h\nu$ , соответствуют тем возможным переходам атома из данного состояния в другие, при которых энергия атома уменьшается. Подобным же образом атом может поглощать лучистую энергию без изменения его состояния (и энергии), при чем частоты поглощаемых лучей определяются той же формулой, соответствующей, однако, переходам от одного уровня энергии к другому, выше лежащему. Все части этой картины противоречат принципу сохранения энергии. Переход атома от одного состояния в другое лишь оканчивает процесс лучеиспускания. Эти переходы регулируют баланс энергии, так что в итоге огромного числа испусканий, поглощений и переходов от одного уровня энергии к другому принцип сохранения энергии соблюдается. Пока электрон находится на одной из возможных орбит, происходит испускание, при чем получается луч, части которого когерентны, т.е. способны интерферировать. Характер движения электрона определяет относительные интенсивности и поляризацию испускаемых лучей согласно принципу соответствия (гл. V, § 7 и 8), как и в старой теории Бора. Волновое поле каждого атома действует на окружающие атомы, вызывая в них поглощение лучистой энергии, а затем и компенсирующие переходы от одного состояния в другое. Поглощение лучей при их прохождении объясняет новая теория интерференцией этих

лучей с теми, которые непрерывно испускаются атомами. Далее, теория допускает, что принцип векториального сохранения количеств движения также не оправдывается для элементарных процессов, но имеет такой же статистический характер, как и принцип сохранения энергии. Не останавливаясь на том, что теория говорит о «виртуальных» вибраторах, которые вызывают волновое поле, окружающее атом, и на смелых и мало понятных допущениях, относящихся к скоростям этих вибраторов.

Теория, предложенная тремя датскими учеными, вызвала не очень большое число работ других ученых; мы их приводим в обзоре литературы. Известно, что весьма многие отнеслись к ней крайне скептически. В конце сентября 1925 г. появилась статья Бора, в конце которой он отказывается от этой теории в виду несовместимости ее с опытами W. Bothe и H. Geiger'a над рассеянием рентгеновых лучей водородом. Эти опыты мы рассмотрим в § 8. Мы все-таки сочли нужным изложить основы теории Bohr'a, Slater'a и Kramers'a, в виду того интереса, который она представляет для истории физики, как яркая характеристика современного положения этой науки и тех, можно сказать, отчаянных попыток, которые ныне делаются, чтобы вывести ее из тупика, в котором она находится.

**§ 5. Дальнейшие попытки.** В предыдущем параграфе мы рассмотрели две попытки, из которых первая несомненно обнаруживает признаки жизнеспособности, а вторая уже прекратила свое существование, представляя лишь весьма интересный эпизод истории физики. Упомянем вкратце и о других попытках, помня то, что было сказано в § 4, п. 5.

L. S. Ornstein и H. C. Burger (1924) посвятили ряд статей вопросу об условиях равновесия между большим числом электронов и световыми квантами, соответствующими черному излучению, т.е. формуле Планка или, в первом приближении, формуле W. Wien'a (т. II); скорости электронов распределены по закону Максвелла (т. I). Обозначая через  $O(\nu)$  площадь поперечного сечения кванты, они находят для

$$O(\nu) = a\lambda^2 = \frac{C}{\nu^2}, \dots \dots \dots (19)$$

где  $a$  и  $C$  не зависят от  $\nu$  или  $\lambda$ ; ясно, что  $a$  универсальная постоянная, так как она размера нуль. Для больших  $\lambda$  или малых  $\nu$  «ударная площадь» квант велика, и кванты проникают друг в друга; это относится к области закона Вина, между тем как в области закона Планка кванты движутся более независимо друг от друга. Авторы полагают, что дальнейшее развитие их теории должно привести к объяснению интерференции. Прилагая свою теорию к выводу формулы Планка, данному Эйнштейном (гл. II, § 5), они находят связь между величинами (вероятностями)  $A$  и  $B$  и функцией  $O(\nu)$ . Во второй работе авторы приходят к выводу, что световая кванта имеет шаровидную форму, при чем радиус обратно пропорционален частоте  $\nu$ , как это видно из (19). Электрон для кванты непроницаем; она отскакивает от него, как легкое тело от сравнительно весьма большого; этим объясняется закон

отражения. В третьей работе те же авторы рассматривают случай двух, трех и т. д. одновременных ударов квант в один электрон. При этом они получают закон Планка как условие равновесия. Нечто подобное относится и к случаю встречи квант с атомами.

Е. Marx (1924) принимает основы теории Ornstein'a и Burger'a, а также формулу (19). Вводя определенное представление о поглощении электроном лучистой энергии из некоторого, окружающего его объема  $S$ , он находит, что в (19)  $\alpha = 3 : 4\pi$ . Объем  $S$  пропорционален  $\lambda^4$  и тождествен с объемом кванты. Поперечное сечение кванты желтого луча натрия равно  $8,3 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>, а ее длина 9,6 метра.

J. Comas Sola (1924) полагает, что при лученспускании вылетают из атома Бора частицы, протодины, в плоскости орбиты электрона. Они взаимодействуют, вследствие чего их поток, т.е. луч, обладает полной упругостью и сцеплением. Поэтому протодины луча распределены вдоль синусоиды. При помощи своей теории автор объясняет опыт Michelson'a, аберрацию, преломление, дисперсию, увлечение эфира по Fresnel'ю, давление света, красное смещение (Эйнштейн) спектральных линий и отклонение лучей в силовом поле.

М. Planck (1906, 1912) показал, что теория Ньютона дает для давления света (т. II) величину, которая, при одинаком количестве лучистой энергии в единице объема, в два раза больше значения, даваемого электромагнитной теорией Максвелла. Н. Busch (1914) освободил теорию Ньютона от этого недостатка, приняв, что световые частицы вращаются около оси, параллельной направлению их движения, при чем энергия вращательного движения равна энергии поступательного. М. Шапошников (1924) воспользовался этой мыслью, приложив ее к световым квантам; при этом он приложил к ним формулы классической механики, которые дают для энергии движения кванты выражение  $\frac{1}{2} \mu c^2$ , где  $\mu$ , масса кванты, равна  $\epsilon : c^2 = h\nu : c^2$ . Подставляя это  $\mu$ , находим для энергии  $\eta$  поступательного движения

$$\eta = \frac{h\nu}{2} \dots \dots \dots (20)$$

М. Шапошников полагает, что энергия вращательного движения квант равна этой же величине. Приняв, что кванта имеет форму цилиндра, масса которого  $\mu = h\nu : c^2$ , радиус основания  $r$ , время вращения  $T$ , энергия вращения  $\eta = h\nu : 2$  и длина волны  $\lambda = cT$ , он находит

$$r^2 = \frac{\lambda^2}{2\pi^2} \dots \dots \dots (20, a)$$

а площадь  $q$  поперечного сечения кванты

$$q = \frac{\lambda^2}{2\pi} \dots \dots \dots (20, b)$$

Сравнивая это с формулой (19) Ornstein'a и Burger'a, получаем

$$\alpha = \frac{1}{2\pi} \dots \dots \dots (20, c)$$

между тем как Е. Магх (см. выше) находит  $\alpha = 3 : 4\pi$ . Момент инерции  $J$  кванты оказывается равным:

$$J = \frac{h\lambda}{4\pi^2c}, \dots \dots \dots (20, d)$$

а для момента количества движения  $J\omega$ , где  $\omega$  — угловая скорость вращения

$$J\omega = \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (20, e)$$

что, по мнению автора, находится в связи с формулой Бора для момента количества движения электронов в атоме. Цилиндрические кванты с круговым сечением соответствуют по кругу поляризованным лучам. Количество движения, содержащееся в столбе, длина которого  $c$  и площадь поперечного сечения 1 кв. см, оказывается равной

$$\frac{u_0\lambda}{2\pi} \dots \dots \dots (20, f)$$

То же самое выражение дал I. H. Rounting (1909) для случая лучей, поляризованных по кругу. V. S. Urkljan (1925) показал, что результаты, к которым пришел К. Шапошников, остаются верными и для цилиндрических квант с эллиптическим поперечным сечением.

Переходим к работам авторов, поставивших себе задачу объяснить явления интерференции, диффракции, поляризации и т. д. на основании квантовой теории.

W. Duane (1923) первый приложил учение о световых квантах к явлениям отражения вообще и от диффракционных решеток в особенности; он сам назвал свою работу попыткой объяснения отражения лучей от кристаллов (гл. VI, § 10). Он исходит из предположения, что количество движения  $h\nu : c$ , см. (12), передается решетке согласно закону векториального сохранения этой величины. Если направление движения кванты в падающем луче составляет угол  $\theta$  с поверхностью решетки, а в отраженном луче угол  $\theta'$ , то величина

$$K = \frac{h\nu}{c} (\cos\theta - \cos\theta') \dots \dots \dots (21)$$

определяет количество движения, переданное решетке.

Duane полагает, что решетка не может принять произвольного количества движения  $K$ . Пусть  $a$  постоянная решетки (т. II); тогда  $Ka$  имеет характер момента количества движения. Эту величину Duane принимает равной целому кратному постоянной  $h$  Планка. Таким образом получается равенство

$$Ka = nh, \dots \dots \dots (21, a)$$

где  $n$  — целое число. Простое, но несколько длинное вычисление дает, если еще принять во внимание, что могут быть переданы моменты двух, трех и т. д. квант, в результате формулу Вragg'a, см. гл. VI, § 10, формула (39).

Далее W. Duane прилагает свою теорию к пространственной решетке, т.-е. к кристаллу, а также к простому преломлению, при чем получается закон синусов; для тонких пластинок автор выводит известный закон интерференции (т. II).

A. H. Compton (1923) полагает, что формула (21, а) может быть получена из обычного квантового условия Бора и Зоммерфельда, см. гл. II, § 3, формула (25). Дело в том, что смещение бесконечно большого кристалла на один период решетки приводит его в положение, одинаковое с начальным. Поэтому можно поступательное движение кристалла рассматривать как процесс перисидический, при чем период (пространственный) равен постоянной  $a$ . Квантовое условие

$$\int_0^a p dq = nh \dots \dots \dots (21, b)$$

приводит к формуле (21,а). Наконец A. H. Compton дает более точный вывод формулы Bragg'a.

G. Breit, одновременно с A. H. Compton'ом, высказал ту же мысль о связи между формулами (21, а) и (21, b). Но, кроме того, он рассматривает также случай конечной решетки и показывает приложимость к ней теории Duane'a. Независимо от Breit'a, P. S. Epstein и P. Ehrenfest также рассматривали конечную решетку. П. С. Эренфест кратко резюмирует (1924) часть этой работы словами: «Обыкновенную дифракционную решетку можно трактовать как наложение синусоидальных решеток (по Фурье); каждая же синусоидальная решетка, как это показал Rayleigh, дает только одно направление отражения. Разложение любой решетки конечных размеров, по Rayleigh'y, дает ту картину, которая и получается на опыте. Принцип соответствия (гл. V, § 7 и 8) дает возможность последовательного приведения этих представлений волновой теории на язык корпускулярной (т.-е. квантовой) теории». Далее, авторы указывают, что не только дифракционные явления Фраунгофера, но и явления Френеля (т. II) могут быть разъяснены аналогичным путем, хотя согласие с опытными данными получается менее полное.

C. G. Darwin (1923) построил квантовую теорию дисперсии. Он допускает (еще до Bohr'a, Slater'a и Kramers'a, см. выше), что закон сохранения энергии соблюдается внутри атома лишь статистически; вне же атома этот закон выполняется строго, и волновая теория вполне приложима. Если волна проходит чрез атом, то существует некоторая вероятность  $W$  взаимодействия, в результате которой появляется шаровая волна. Вводя целый ряд добавочных допущений относительно формы различных функций (например  $W$ ), играющих роль в его теории, Darwin доходит до объяснения дисперсии. Во второй работе он несколько меняет эти добавочные допущения. Интересно, что он получает дисперсионную формулу Lorentz-Lorenz'a (т. II). A. Smekal, предложивший свою теорию, не считает основные положения Darwin'a приемлемыми. Ограничиваемся указанием, что в теории Smekal'a большое значение имеют взаимодействия атомов, молекул, ионов

и их кристаллических комплексов, и что эти взаимодействия подвергаются квантованию.

Не останавливаясь на изложении очень сложных рассуждений G. Wentzel'я (1924) и K. F. Herzfeld'a (1924), из которых первый объясняет интерференцию, а второй — дисперсию. Оба пользуются статистическим методом. Важную роль играет фаза

$$\varphi = \int_E^A \frac{ds}{\lambda}, \dots \dots \dots (21, c)$$

где  $E$  и  $A$  означают точки испускания и поглощения. Обнаруживается связь между величиной  $\varphi$  и известным  $p$  условием  $h\nu = \Delta W$  (возможное изменение энергии атома) теории Бора. Между прочим Wentzel приходит к результату, что интерференция происходит только в присутствии поглощающей системы; в пустоте интерференция не существует. Herzfeld вводит допущение, что атомы (резонаторы) могут поглощать не только «подходящие» кванты, удовлетворяющие условию  $\epsilon = \Delta W$ , но и неподходящие, которые этому условию не удовлетворяют. Последние удерживаются атомом лишь в течение малого времени порядка  $1:\nu$ , между тем как для первых это время порядка  $10^{-8}$  сек. Неподходящие кванты вновь испускаются в прежнем направлении или рассеиваются в сторону, притом тем больше, чем длительнее они удерживаются атомом. Задержка тех из неподходящих квант, которые испускаются в прежнем направлении, объясняет замедление скорости распространения лучей, а следовательно и дисперсию.

L. Brillouin (1924) дал вывод формулы преломления луча. Он сперва указывает, что приложение классической механики к летящим частицам (теория Ньютона) приводит к неверному закону преломления. Можно исходить из принципа наименьшего действия (Maupertuis)

$$\delta \int p dq = 0, \dots \dots \dots (22)$$

где  $p$  — количество движения летящей частицы,  $dq$  — элемент ее пути; интеграл взят между двумя точками, лежащими в двух средах, в которых скорости частицы  $V_1$  и  $V_2$ . Формула (22) дает  $V_1 \sin \varphi_1 = V_2 \sin \varphi_2$ , где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — углы падения и преломления, т.е. неверный результат. Квантовая теория вместе с учением об относительности дают верный вывод. Кванта всегда движется со «скоростью света»; покоящейся массы для нее не существует. Пусть  $E$  энергия кванты; тогда принцип относительности дает для ее количества движения

$$p = \frac{E}{c} \dots \dots \dots (22, a)$$

Предполагается, что кванта связана с некоторым колебательным движением периода  $\tau$  или частоты  $\nu$ . Тогда получается условие квантования в виде

$$\int_{\tau} p dq = h, \dots \dots \dots (22, b)$$

если считать колебательное движение чисто синусоидальным. Вставляя (22, а), получаем, так как интеграл равен  $ct = c : v$ ,

$$E = hv. \dots \dots \dots (22, c)$$

Положим, что имеется среда, в которой скорость движения кванты  $V_1 < c$ , и допустим, что  $V_1$  не зависит от  $v$  или  $E$ . Энергия движения остается равной  $E$ . Чтобы удовлетворить условию (22, b), мы должны принять количество движения равным

$$p_1 = \frac{E}{V_1} \dots \dots \dots (22, d)$$

Формула (22) остается верной и в релятивистической механике; но, вместо  $p$ , надо подставить  $p_1$ . Если в двух средах скорости суть  $V_1$  и  $V_2$ , а пути  $l_1$  и  $l_2$ , то (22) дает

$$E \delta \left( \frac{l_1}{V_1} + \frac{l_2}{V_2} \right) = 0, \dots \dots \dots (22, e)$$

а это приводит к правильной формуле преломления

$$\frac{\sin \varphi_1}{V_1} = \frac{\sin \varphi_2}{V_2} \dots \dots \dots (22, f)$$

Аналогично могут быть выведены законы отражения.

Довольствуемся вышеизложенным; в обзоре литературы мы приводим еще ряд работ. Обозревая содержание этого параграфа, приходится сказать, что почти все попытки покончить борьбу двух теорий лучистой энергии и вывести науку из тупика страдают неясностью исходных положений и произвольностью добавочных допущений. Чувствуются отчаянные усилия дойти до желанной цели, но в результате все же незаметно сдвига с мертвой точки.

**§ 6. Явление А. Н. Compton'a.** Американский ученый А. Н. Compton опубликовал в 1923 г. результаты опытов, приведших к открытию нового, весьма интересного явления, названного его именем: явление, или эффект Комптона. Это открытие вызвало за короткое время весьма большое число теоретических и экспериментальных работ (около 65 до сентября 1925 г.), что легко объясняется принципиальной важностью нового явления для квантовой теории лучистой энергии. Дело в том, что оно оказалось качественно и количественно вполне соответствующим предсказаниям теории квант; оно совершенно непонятно с точки зрения теории волновой. Новооткрытое явление представляет особый случай рассеяния рентгеновых лучей в поверхностном слое какого-либо тела, прежде всего — тела твердого. В первое время после появления работ А. Н. Compton'a заметно было некоторое колебание, некоторая неуверенность в реальности нового открытия, так как некоторые экспериментаторы, повторяя опыт Комптона, не могли заметить найденного им явления. Однако, колебания быстро прекратились и уже в течение 1924 г. не оставалось сомнения в том, что

новое явление существует и подчиняется тем законам, которые предсказываются квантовой теорией.

Переходя к описанию и объяснению явления Комптона, напомним, что в т. V гл. XV была посвящена фотоэлектрическому эффекту; новые работы по этому эффекту и то значение, которое он имеет для квантовой теории лучистой энергии, будут рассмотрены ниже (гл. одиннадцатая). Уже в т. V (гл. XV, § 3) было приведено объяснение, данное А. Эйнштейном фотоэлектрическому явлению. Последнее заключается в том, что из поверхностного слоя тела, на которое падает поток лучистой энергии, вылетают электроны. Эйнштейн предположил, что для вырывания каждого отдельного электрона тратится энергия одной кванты падающих лучей. Приведенная в т. V формула Эйнштейна следующего вида

$$\epsilon = h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + P. \dots\dots\dots (23)$$

Здесь  $\epsilon$ ,  $h$  и  $\nu$  имеют прежнее значение, относящееся к световой кванте,  $m$  — масса электрона,  $v$  — та скорость, с которой он вылетает из поверхностного слоя тела,  $P$  — та работа, которая должна быть затрачена, чтобы вырвать электрон из атома и из поверхностного слоя тела. Таким образом вся энергия  $\epsilon$  кванты переходит отчасти в энергию движения электрона, а остальная ее часть тратится на только-что указанную работу. Спрашивается, нельзя ли найти такое явление, в котором тратилась бы только часть кванты  $\epsilon$  на какую-либо работу, а остальная часть оставалась бы в виде световой же кванты  $\epsilon'$ , при чем очевидно  $\epsilon' < \epsilon$ , а на языке волновой теории  $\nu' < \nu$  или  $\lambda' > \lambda$ . Это значило бы, что вместо падающих лучей данной длины волны  $\lambda$  получились бы рассеянные поверхностным слоем тела лучи большей длины волны  $\lambda'$ , что соответствует смещению в сторону красного конца спектра. С точки зрения волновой теории, такая форма затраты лучистой энергии совершенно непонятна, так как эта теория требует, чтобы затрата части этой энергии вызвала уменьшение амплитуды колебаний, ослабление «яркости» лучей, но отнюдь не уменьшение частоты колебаний или увеличение длины волны.

При поверхностном взгляде может показаться, что явление флюоресценции, в котором мы имеем преобразование лучистой энергии длины волны  $\lambda$  в другую длины волны  $\lambda' > \lambda$  (закон Stokes'a), подходит под схему того явления, которое мы ищем, так как, на языке квантовой теории, мы имеем здесь кванты  $\epsilon$ , падающие на тело, и кванты  $\epsilon'$  рассеянные, при чем  $\epsilon' < \epsilon$ . Явление флюоресценции мы рассмотрим ниже, но, забегая несколько вперед, мы считаем необходимым уже здесь разъяснить, почему это явление под нашу схему не подходит. Его объяснение, на основании квантовой теории, заключается в следующем. Кванта  $\epsilon$ , при встрече с атомом, целиком тратится, при чем часть  $\epsilon'$  ее расходуется на возбуждение атома, т.-е. на поднятие электрона от его нормальной орбиты к более отдаленной, а остальная часть на какую-либо другую работу, например, на увели-

чение запаса тепловой энергии тела. При возвращении электрона к его нормальной орбите испускается кванта  $\epsilon'$ , соответственно закону Стокса.

В случае поверхностного рассеяния рентгеновых лучей необходимо иметь в виду, что, в зависимости от их жесткости, они проникают более или менее глубоко во внутрь материи, так что в акте рассеивания участвуют и более глубоко под поверхностью лежащие атомы, при чем лучистая энергия, испускаемая последними, должна пройти до поверхности и затем выйти наружу. Некоторые наблюдатели, например, A. S. Eve (1904), C. A. Sadler и P. Mesham, Gray (1913), Florence (1914), а также A. H. Compton (1921), еще до 1923 г. замечали, что при рассеивании весьма жестких лучей рассеянные лучи оказывались немного мягче падающих, что по волновой теории соответствует увеличению длины волны.

Когда кванта рентгенового луча удачно попадает в электрон, то она, вообще говоря, вся тратится, согласно формуле (23), в которой можно пренебречь величиной  $P$  сравнительно с огромным в данном случае  $\epsilon$ . Допустим, однако, что кванта  $\epsilon$  весьма велика, а электрон весьма

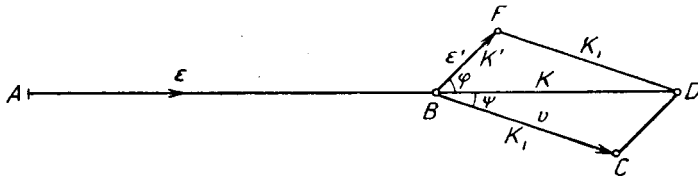


Рис. 2.

слабо связан с атомом или даже совершенно свободен. Спрашивается, что должно в этом случае произойти при встрече кванты с электроном, или, как иногда говорят, при ударе кванты в электрон. На этот вопрос теоретически, и притом одновременно, ответили A. H. Compton и P. Debye в 1923 г. Их рассуждения мы, и притом в упрощенной форме, теперь приведем. Положим, что кванта  $\epsilon$  летит по направлению от  $A$  к  $B$  (рис. 2) и что в  $B$  находится покоящийся свободный электрон, который полетит с некоторою скоростью  $v$  по направлению  $BC$ , при чем кинетическая энергия его движения возникнет насчет части энергии  $\epsilon$ . Оставшаяся энергия полетит в виде кванты  $\epsilon'$  по направлению  $BF$ , составляющему угол  $\varphi$  с направлением  $ABD$  первоначального движения кванты  $\epsilon$ , т.-е. с направлением падающих рентгеновых лучей.  $BF$  есть то направление, в котором мы наблюдаем рассеянные лучи, так что  $\varphi$  есть произвольно нами выбранный угол между падающими и рассеянными лучами. Кроме того, род падающих лучей, т.-е. величина кванты  $\epsilon$  зависит от нашего выбора. Направление  $BC$  скорости  $v$  движения электрона зависит от  $\epsilon$  и  $\varphi$ ; это значит, что остаточные кванты  $\epsilon'$ , которые мы наблюдаем, получаются только в том случае, когда направление движения электронов составляет некоторый вполне определенный угол  $\psi = \angle CBD$  с направлением  $ABD$  падающих лучей. Если бы мы наблюдали под другим углом  $\varphi$ , то это значило бы, что мы имеем дело с теми случаями ударов, после которых электроны движутся

по другому направлению. Оказывается, что мы можем не вводить в наши вычисления угла  $\psi = \angle CBD$ , желая только определить интересующую нас величину  $\varepsilon'$ ; но и этот угол легко определяется, как это будет видно из нижеследующего вывода.

Принцип относительности (т. V) дает для кинетической энергии  $J$  электрона выражение

$$J = mc^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right\}, \dots \dots \dots (23, a)$$

где  $m$  — масса покоящегося электрона и  $c$  — скорость света. Она должна равняться потерянной энергии  $\varepsilon - \varepsilon'$ . Это дает первое равенство

$$J = mc^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right\} = \varepsilon - \varepsilon'. \dots \dots \dots (24)$$

Обозначим буквами  $K, K', K_1$  (см. рис. 2) количества движения, соответственно, кванты  $\varepsilon$ , кванты  $\varepsilon'$  и электрона. По формуле (11) мы имеем

$$K = \frac{\varepsilon}{c}, \quad K' = \frac{\varepsilon'}{c} \dots \dots \dots (24, a)$$

$K_1$  мы получим, помножая массу  $m'$  движущегося электрона на его скорость  $v$ . Принцип относительности дает для  $m'$  выражение, см. формулу (8), где обозначения другие,

$$m' = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \dots \dots \dots (24, b)$$

так что

$$K_1 = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \dots \dots \dots (24, c)$$

Принцип сохранения количества движения говорит, что  $K$  должно равняться векториальной сумме  $K'$  и  $K_1$ . Тогда треугольник  $BDF$  дает

$$K^2 = K'^2 + K_1^2 - 2K'K_1 \cos \varphi. \dots \dots \dots (24, d)$$

Подставив сюда (24, a) и (24, c), получаем

$$\frac{m^2 v^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{1}{c^2} \left\{ \varepsilon^2 + \varepsilon'^2 - 2\varepsilon\varepsilon' \cos \varphi \right\} \dots \dots \dots (25)$$

В двух уравнениях (24) и (25) величины  $\varepsilon$  и  $\varphi$  даны (см. выше)  $m$  и  $c$  известные мировые постоянные. Остаются две величины  $v$  и  $\varepsilon'$ , которые и определяются уравнениями (24) и (25). Угол  $\psi = \angle CBD = \angle BDF$ , определяющий направление скорости  $v$  электрона, затем легко вычисляется из треугольника  $BDF$ , в котором  $K = BD$  и угол  $\varphi$ .

даны, а  $K' = \varepsilon' : c$  найдено. Исключив  $v$  из уравнений (24) и (25), находим для  $\varepsilon'$  выражение

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{2\varepsilon}{mc^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26)$$

Если ввести обозначение

$$\frac{mc^2}{\varepsilon} = x, \dots \dots \dots (26, a)$$

где  $x$  отвлеченное число, то

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1 + \frac{2}{x} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26, b)$$

Для энергии  $J$  электрона получается по формуле (23, a) и (24)

$$J = \varepsilon - \varepsilon' = \varepsilon \frac{\frac{2}{x} \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{1 + \frac{2}{x} \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26, c)$$

и для угла  $\psi$

$$\operatorname{tg} \psi = - \frac{x}{1+x} \cdot \frac{1}{\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26, d)$$

Наконец (23, a) дает скорость  $v$  электрона

$$v = 2c \frac{\sin \frac{\varphi}{2} \sqrt{x^2 + (2+x) \sin^2 \frac{\varphi}{2}}}{x^2 + 2(x+1) \sin^2 \frac{\varphi}{2}} \dots \dots \dots (26, e)$$

Переведем важнейшую из этих формул, а именно (26) на язык волновой теории и введем при этом длины волн  $\lambda$  и  $\lambda'$  падающих и рассеянных лучей, так как при экспериментальных исследованиях приходится иметь дело с длинами волн. Мы должны в (26) подставить

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{и} \quad \varepsilon' = h\nu' = \frac{hc}{\lambda'}$$

Тогда получается простое выражение

$$\lambda' = \lambda + 2 \frac{h}{mc} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (27)$$

Но по формулам (10) и (10, a)

$$\frac{h}{mc} = \bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA},$$

где  $\bar{\lambda}$  — длина волны того луча, кванта которого обладает такую же массой, как электрон. Теперь (27) дает

$$\lambda' = \lambda + 2 \bar{\lambda} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (27, a)$$

или

$$\lambda' = \lambda + 0,0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (27, b)$$

Если через  $\Delta\lambda$  обозначить смещение  $(\lambda' - \lambda)$  луча при рассеянии, то

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 2\bar{\lambda} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = 0,0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2} (\text{Å}) = 0,0243 (1 - \cos\varphi) \text{Å} . \quad (28)$$

Эта окончательная формула выражает замечательный результат: величина смещения луча при его поверхностном рассеянии, отнесенная к длинам волны, не зависит от самих длин волн, т.е. одна и та же для всех лучей при заданном угле  $\varphi$  между направлениями лучей падающих и рассеянных. Наибольшая возможная величина смещения (при  $\varphi = 180^\circ$ ) равна  $0,0486 \text{ Å}$ ; это величина малая, точное измерение которой представляет затруднения.

Величина  $x$  в формулах (26, а, b, с, d, e) зависит от рода падающих лучей. На языке волновой теории имеем

$$x = \frac{mc^2}{\epsilon} = \frac{mc^2}{h\nu} = \frac{mc}{h} \lambda = \frac{\lambda}{\bar{\lambda}} = \frac{\lambda(\text{Å})}{0,0243} . . . . . (28, a)$$

Мы имеем  $x = 1$  при

$$\lambda = \bar{\lambda} = 0,0243 \text{ Å} . . . . . (28, b)$$

Удивительно, что луч  $\bar{\lambda}$  играет в (27, а) такую особую роль; впрочем (28, b) обозначает, что сталкивающиеся электрон и кванта обладают одинаковой массой. Луч  $\bar{\lambda}$  принадлежит к лучам  $\gamma$ ; пользуясь рентгеновыми лучами, мы практически всегда имеем

$$\lambda > \bar{\lambda} \text{ и } x > 1 . . . . . (28, c)$$

Формулы (26, b), (26, с) и (26, d) дают полное решение задачи. Для заданных  $\epsilon$  и  $\varphi$  они определяют величину новой кванты  $\epsilon'$ , движущейся по направлению  $\varphi$ , направление  $\psi$  движения электрона и энергию  $J$  этого движения. На (26, b) можно смотреть как на формулу, определяющую отношение  $\epsilon' : \epsilon$  при данных  $\varphi$  и  $\epsilon$ . Величина  $x$ , введенная для удобства, характеризует род падающего луча; на языке волновой теории она равна

$$x = \frac{mc^2}{h\nu} = \frac{cm\lambda}{h} , . . . . . (28, d)$$

т.е. пропорциональна длине волны падающих лучей. Рассмотрим ближе зависимость величин  $\epsilon'$ ,  $\psi$  и  $J$  от угла  $\varphi$ , под которым происходят наблюдения. Знак минус в (26, d) обозначает, что углы  $\psi$  и  $\varphi$  расположены в разные стороны от направления падающего луча. На рис. 3 изображены результаты для случая  $x = 1$ . Кванта  $\epsilon$  летит слева; ее величина равна отрезку от  $A$  до точки, от которой исходят стрелки, и в которой находится покоящийся электрон. Этим отрезком, как радиусом, описана штрихованная полуокружность, так что  $AB = 2\epsilon$ . Стрелки в верхней половине рисунка имеют направления, в которых производятся наблюдения и летят кванты  $\epsilon'$ . Их длина равна  $\epsilon'$ , они составляют угол  $\varphi$  с радиусом, направленным к точке  $B$ . Нижние стрелки дают направление движения электрона после удара; их величина равна энергии  $J$  электрона, а угол, который они соста-

влияют с направлением от центра к  $B$ , равен  $\psi$ . Стрелки снабжены числами от 0 до 10, при чем равные числа соответствуют одинаковым случаям наблюдения; если, например, наблюдать по направлению верхнего числа 5, то электрон движется по направлению нижнего числа 5. Так как  $\epsilon = \epsilon' + J$ , см. (24), то ясно, что сумма длин двух стрелок одинакового номера равна радиусу  $\epsilon$  полукруга. Геометрическое место концов верхних стрелок есть эллипс, в одном из фокусов которого расположен электрон (центр полуокружности); концы нижних стрелок также расположены на эллипсе, в конце большой оси которого находится электрон. Если верхнюю стрелку продолжить до полуокружности (пунктир на рис. 3), то отрезок между верхним эллипсом и полуокружностью равен энергии  $J$ , т.е. длине соответствующей нижней стрелки (на рис. 3 стрелки 7); например  $AD$  равно нижней стрелке 10,  $EB$  равно верхней стрелке 10.

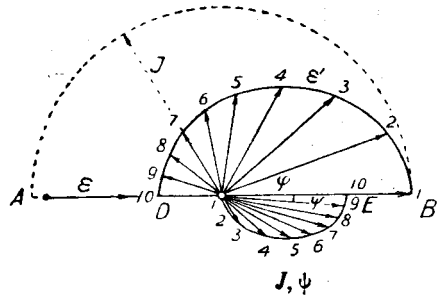


Рис. 3.

Мы видим, что область рассеянных электронов заключается внутри угла  $\frac{\pi}{2}$ , между тем как область рассеянных лучей (квант  $\epsilon'$ ) занимает угол  $\pi$ . Электроны рассеиваются только вперед, при чем их энергия тем больше, чем меньше угол  $\psi$ ; остатки же  $\epsilon'$  кванты  $\epsilon$  могут лететь по всевозможным направлениям от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = \pi$ . При  $\varphi = 0$  имеем  $\epsilon' = \epsilon$  и  $J = 0$  при всяком  $x$ . Когда  $x = 1$  (рис. 3),  $\lambda = 0,0243 \text{ \AA}$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} \text{при } \varphi = \frac{\pi}{2} \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \text{ и } \frac{J}{\epsilon} = \frac{1}{2} \\ \text{при } \varphi = \pi \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{1}{3} \text{ и } \frac{J}{\epsilon} = \frac{2}{3} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (28, \text{e})$$

Таким образом из двух стрелок 10 одна вдвое длиннее другой и  $EB$  равно одной трети радиуса.

Чем больше  $x$ , т.е. длина волны падающего луча, см. (28, d), тем больше  $\epsilon' : \epsilon$  и тем меньше  $J : \epsilon$ ; иначе говоря, чем меньше налетающая кванта, тем относительно больше ее остаток  $\epsilon'$  и меньше энергия  $J$ . Когда  $x = 2$ ,  $\lambda = 0,0486 \text{ \AA}$ , то

$$\left. \begin{aligned} \text{при } \varphi = \frac{\pi}{2} \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{2}{3} \text{ и } \frac{J}{\epsilon} = \frac{1}{3} \\ \text{при } \varphi = \pi \dots \frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{1}{2} \text{ и } \frac{J}{\epsilon} = \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (28, \text{f})$$

Важно отметить, что распределение рассеянных электронов здесь совершенно другое, чем при фотоэлектрическом эффекте, к которому мы возвратимся в следующей главе, см. также следующий параграф. Формула (28) дает смещение  $\Delta\lambda$  независимым от  $\lambda$ , т.е. одинаковым для всех падающих лучей, если угол  $\varphi$  имеет данное

значение. В нижеследующей табличке даны вычисленные по формуле (28) величины смещения  $\Delta\lambda$  в онгстремах для различных  $\varphi$ .

$$\left. \begin{array}{cccccccc} \varphi = & 30^\circ & 45^\circ & 60^\circ & 75^\circ & 90^\circ & 105^\circ & 120^\circ & 135^\circ \\ \Delta\lambda = & 0,003 & 0,007 & 0,012 & 0,018 & 0,024 & 0,030 & 0,036 & 0,041\text{Å} \end{array} \right\} \cdot (29)$$

Следует твердо помнить, что эти величины  $\Delta\lambda$  могут быть верны только при тех условиях, которые были положены в основу вывода формулы (28). Сюда относится, прежде всего, что электрон, в который попадает кванта, неподвижен и свободен или весьма слабо связан с атомом; рядом с последним можно поставить условие, что сама кванта  $\epsilon$  весьма велика, так что можно пренебречь работой отрывания электрона от атома. Отсюда следует, что опыты рассеяния лучей поверхностным слоем тела тогда только могут дать результаты, близкие к теоретической формуле (28), если пользоваться лучами весьма малой длины волны, например лучами  $\gamma$  или крайними рентгеновыми лучами, и их направлять на поверхность веществ, в атомах которых электроны сравнительно слабо связаны. Сюда относятся атомы элементов, имеющих малый атомный вес, так как их ядра обладают малым положительным зарядом и потому сравнительно не так сильно удерживают электроны. К таким элементам относится углерод (графит), вместо которого могут быть также взяты такие вещества как парафин, бумага и т. п.

Для первых точных опытов А. Н. Compton брал лучи  $K\alpha$  молибдена ( $\lambda = 0,71\text{Å}$ ), которые он заставлял падать под различными углами на поверхность графита, наблюдая рассеянные лучи в различных направлениях  $\varphi$ , но главным образом при  $\varphi = 90^\circ$ , при чем  $\Delta\varphi$  должно равняться  $0,024\text{Å}$ , см. (29). Опыты подтвердили существование смещения, при чем в среднем получилось  $\Delta\varphi = 0,019\text{Å}$ , что при крайней трудности точного измерения величины  $\Delta\varphi$  является вполне удовлетворительным результатом. Таким образом впервые было на опыте доказано, что возможен случай, когда кванта при ударе лишь отчасти расходует, а остаток движется по иному направлению в виде уменьшенной кванты. Позднейшие опыты А. Н. Compton производил с лучами  $\gamma$  ( $\lambda = 0,024\text{Å}$ ) и с рентгеновыми лучами  $\lambda = 0,12 - 0,15$  и т. д. до  $0,32\text{Å}$ . Мы не приводим чисел. Достаточно сказать, что для графита, парафина и алюминия получались числа, близкие к указанным в (29). Но для Cu, Sn и Pb результаты наблюдений значительно отличались от теоретических; так, например, для Pb  $\lambda = 0,17\text{Å}$  и  $\varphi = 90^\circ$  было найдено  $\Delta\lambda = 0,011$ , вместо  $0,024\text{Å}$ .

Весьма важно отметить, что вместе со смещенной линией (длина волны  $\lambda'$ ) всегда наблюдается и несмещенная линия, для которой длина волны равна  $\lambda$  падающих лучей. Не останавливаясь на первой из двух гипотез, предложенных А. Н. Compton'ом для объяснения способа возникновения несмещенной линии, так как наблюдения несогласны с этой гипотезой, укажем на вторую, которая, в несколько измененном виде, теперь, повидимому, общепринята. В формуле (28)  $m$  есть масса электрона, на который налетает кванта. Ясно, что формула по виду остается без изменения, если

кванта ударится в какую-либо другую массу  $M$ , которую и следует вставить в (28) вместо  $m$ . А. Н. Compton предположил, что удар кванты может произойти в совокупности нескольких электронов, при чем  $\Delta\lambda$  может сделаться слишком малым, чтобы ее можно было измерить, так как  $\Delta\lambda$  обратно пропорционально массе, которую встречает кванта. Проще допустить, что рассеяние лучей без изменения  $\lambda$ , точнее — без изменения  $\epsilon$ , происходит при ударе кванты в ядро атома, масса которого так велика, что  $\Delta\lambda$  делается незаметно малым. Понятно, что несмещенный луч тем интенсивнее, чем больше  $\lambda$  (чем меньше  $\epsilon$ ) и чем больше атомный вес рассеивающего вещества. Заметим еще, что, при данном  $\lambda(\epsilon)$ , смещенный луч тем интенсивнее, чем больше  $\phi$ .

**§ 7. Теоретические исследования явления А. Н. Compton'a.** Открытие А. Н. Compton'a вызвало весьма большое число теоретических и экспериментальных работ, по возможности полный перечень которых (до сентября 1925 г.) мы приводим в списке литературы. Летом 1925 г. появился подробный обзор в особенности сюда относящихся теоретических работ, составленный G. Wentzel'ем. В этом параграфе мы сперва скажем, главным образом, о работах теоретических, а затем об экспериментальных. Из них первые, почти все, отличаются большою сложностью, и мы ограничимся весьма краткими намеками. Впрочем ко многим из них, вероятно, будет относиться то, что было сказано в § 4, п. 5. Почти все теоретические работы появились в 1924 и 1925 гг.

Обратимся, прежде всего, к интересной теоретической работе самого А. Н. Compton'a. При выводе формулы (28) мы предполагали, что электрон свободен. А. Н. Compton разбирает вопрос об ударе кванты в электрон, связанный, согласно теории Бора, с атомом. В этом случае формула (24) сохранения энергии должна содержать еще члены, выражающие работу ионизации атома (отрыва электрона, гл. IX) и кинетическую энергию атома, а формула (25) сохранения импульса еще член, определяющий импульс  $P$  атома. Вычисление дает для  $\Delta\lambda$  сложное выражение, содержащее неизвестный по величине и направлению импульс  $P$ . Оказывается, что наименьшее  $\Delta\lambda$  получается в случае, когда рассеивающий электрон вовсе не приобретает кинетической энергии движения. В этом случае

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\lambda_1 - \lambda} \dots \dots \dots (30)$$

Здесь  $\lambda_1$  длина волны, соответствующая ионизационному потенциалу, см. гл. IX, или краю спектра поглощения данного элемента, см. гл. VI, § 6, п. III; очевидно  $\lambda_1 > \lambda$ . Другой крайний случай получается, когда вся энергия  $\epsilon$  кванты поглощается электроном, так что  $\epsilon' = 0$ . Это соответствует

$$\Delta\lambda = \infty, \dots \dots \dots (30, a)$$

так как  $\lambda' = \infty$ . Тогда мы имеем дело с явлением фотоэлектрическим (т. V и здесь гл. XI). Чтобы получить более определенное значение для  $\Delta\lambda$ , необходимо ввести какую-либо гипотезу, относящуюся к импульсу  $P$

атома. А. Н. Compton принимает  $P$  равным импульсу, который получает электрон при его отрывании от атома. Энергия, затраченная при отрывании электрона, равна  $\varepsilon_1 = h\nu_1 = hc : \lambda_1$ ; ей соответствует импульс, см. (12),  $\varepsilon : c = h : \lambda_1$ . Итак, полагаем

$$P = h : \lambda_1 \dots \dots \dots (30, b)$$

За направление импульса  $P$  атома принимается направление падающего луча ( $\lambda$ ). Такая гипотеза приводит к формуле

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\lambda_1 - \lambda} + 0,0486 \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \dots \dots \dots (30, c)$$

вместо (28). Сравнение этой формулы с результатами наблюдений различных ученых дало вполне удовлетворительное согласие.

Заметим, что W. Duane (см. ниже) и его сотрудники объясняли наблюдаемое ими смещение третичным действием: лучи вызывают фотоэлектроны (вторичное действие), которые, с своей стороны, вызывают более мягкие рентгеновы лучи. Однако А. Н. Compton доказывает, что результаты наблюдений несогласны с предположениями Duane'a (например поляризация лучей, рассеянных легкими элементами под углом  $\varphi = 90^\circ$ ), но вполне подходят под вышеизложенную теорию самого Compton'a.

В том же 1924 г. появилась работа А. Н. Compton'a и J. C. Hubbard'a, которые сравнивают между собою выводы квантовой и волновой теорий в их применении к рассеянию лучей. Они специально рассматривают распределение энергии  $J$  между электронами, движущимися по различным направлениям  $\psi$  (рис. 3). Авторы вводят, вместо величины  $x$ , см. (26, а), которой мы пользовались, обратную ей величину  $\alpha = 1 : x$ ; мы здесь сохраним букву  $x$ . Для энергии  $J$  мы имеем формулу (26, с). Если из (26, d) взять угол  $\varphi$  и подставить его в (26, с), то получается энергия  $J$  электронов как функция угла  $\psi$  между направлениями падающих лучей ( $ADB$  на рис. 3) и направлением движения электронов:

$$J = \frac{2 x \varepsilon \cos^2 \psi}{(1 + x)^2 - \cos^2 \psi} \dots \dots \dots (31)$$

Эта величина имеет максимум  $J_0$  при  $\psi = 0$ , а именно

$$J_0 = \frac{2}{2 + x} \varepsilon \dots \dots \dots (31, a)$$

Формула (31) показывает, что главная масса электронов отбрасывается по направлению вперед, т.-е. под небольшими углами с направлением падающих лучей. Пользуясь формулой R. T. C. Wilson'a, связывающей энергию и дальность полета  $\sigma$  лучей  $\beta$ , авторы находят для рассеянных по формуле (31) электронов выражение

$$\sigma = \frac{4 \varepsilon^2}{(x + 2)^2} = \frac{4 h^4 \nu^4}{(mc^2 + 2 h \nu)^2} \dots \dots \dots (31, b)$$

Эта формула довольно хорошо согласуется с результатами опытов; отклонения могут быть объяснены неоднородностью падающих лучей. Наконец, авторы показывают, что волновая теория дает для энергии электронов одинаковую величину по направлению падающих лучей, а для  $\sigma$  получается величина, которая в 16 раз меньше наблюдаемой. Из всего этого, а также на основании других соображений, авторы приходят к выводу в пользу квантового строения падающих рентгеновых лучей.

В 1925 г. А. Н. Compton и А. W. Simon опубликовали результаты своих новых исследований дальностей полета электронов, получаемых при рассеянии жестких рентгеновых лучей, при чем следы их, полученные по методу С. Т. R. Wilson'a, легко отличались от следов фотоэлектронов. Результаты показаны в следующей табличке. В первом столбце дано напряжение (в киловольтах) в рентгеновой трубке; во втором — соответствующая длина волны; в третьем — наблюдаемые дальности полета  $\sigma$ ; в четвертом — величины  $\sigma$ , вычисленные по формуле (31, b) квантовой теории; в пятой — те же величины на основании волновой теории.

Киловольты.	$\lambda$	$\sigma$ наблюд.	$\sigma$ по кв. теор.	$\sigma$ по волн. теор.
21	0,71 $\text{\AA}$	0,0	0,06 мм	0,004 мм
34	0,44	0,0	0,3	0,02
52	0,29	2,5 мм	1,8	0,1
74	0,20	6	6	0,4
88	0,17	9	12	0,7
111	0,13	24	18	1,5

Как видно, наблюдения резко говорят в пользу квантовой теории лучистой энергии.

Названные авторы определяли  $\sigma$  и при различных углах  $\psi$ ; и здесь получилось согласие с квантовой теорией, как видно из следующей таблички ( $\lambda = 0,13 \text{\AA}$ ):

$\psi$	$\sigma$ наблюд.	$\sigma$ вычисл.
0° до 30°	9 мм	11 мм
30° — 60°	4	4
60° — 90°	0,9	0,3

К подобному же результату пришел Н. Ikenti (1925), который пользовался лучами  $K$  вольфрама ( $\lambda = 0,21 \text{\AA}$ ); он также нашел для  $\sigma$  при различных углах  $\psi$  хорошее согласие с квантовой теорией.

Д. В. Скобелъцын (1924) исследовал при помощи магнитного поля величины  $\sigma$  для электронов, рассеянных лучами  $\gamma$ ; он нашел зависимость  $\sigma$  от  $\psi$  в смысле, предсказанном формулой Compton'a.

В 1924 г. появился еще ряд работ А. Н. Compton'a и Y. H. Woo, которые подтвердили существование явления Комптона (лучи  $K$  молибдена) для Li, В, С, О (в виде  $\text{H}_2\text{O}$ ), дерева, сахара и др. Оказалось, что явление вызывается в атомах; оно не зависит от рода химического соединения, в который входит рассеивающий элемент.

Как уже было сказано, за последние два года появилось большое число теоретических работ по вопросу о рассеянии лучистой энергии электронами. В них авторы исходили либо от чисто квантовой теории или старались построить нечто среднее между нею и теорией волновой. В некоторой связи с явлением Комптона находится обширная работа W. Pauli jr., который рассматривает условия равновесия большого числа электронов, скорости которых распределены по закону Максвелла (т. II), и световых квант, соответствующих черному излучению, т.-е. формуле Планка (т. II и V).

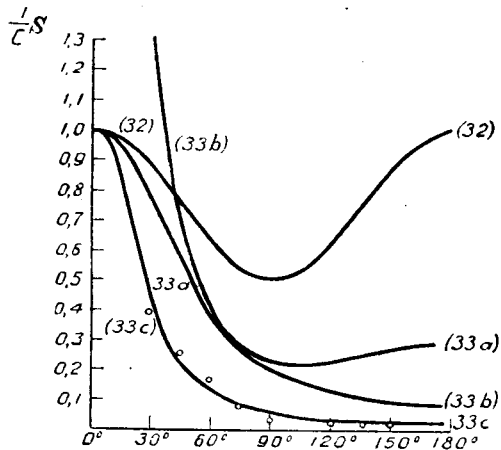


Рис. 4.

сеянной энергии по различным направлениям, определяемым углом  $\varphi$  (рис. 3). Волновая теория дает решение этой задачи (J. J. Thomson); при покоящемся источнике рассеянных лучей получается формула вида

$$S = C \frac{1 + \cos^2 \varphi}{2} \dots \dots \dots (32)$$

В случае, когда центр рассеяния движется, формула принимает более сложный вид, который мы не выписываем, G. E. M. Jauncey предполагает, что для больших длин волн  $\lambda$  первичных лучей квантовая и волновая теории должны дать одинаковые результаты. Заметим только, что окончательные формулы несколько отличаются от данных Compton'ом, но что разница слишком мала, чтобы можно было решить вопрос путем опыта. P. Debye и особенно Y. H. Woo шли также в этом направлении и выводили различные, отчасти весьма сложные формулы для зависимости потока  $S$  от угла  $\varphi$ . Далее A. H. Compton изменил формулу Woo, предполагая, что  $S$  при  $\varphi = 0$  должно перейти в то значение  $C$ , см. (32), которое дает волновая теория. Заметим, что мы имеем здесь нечто в роде применения принципа соответствия (гл. V, § 7 и 8). Таким образом получились, вместо классической формулы (32), три формулы P. Debye'a, Y. H. Woo и A. H. Compton'a, которые мы и выписываем в этом порядке

При этом автор пользуется представлениями P. Debye'a и A. H. Compton'a, т.-е. полагает, что при встрече электрона с квантой удар происходит согласно законам сохранения энергии и векториального сохранения импульса.

G. E. M. Jauncey и его сотрудники H. L. May и H. E. Stauss опубликовали большое число, главным образом, теоретических работ, относящихся к рассеянию рентгеновых лучей большой жесткости и притом особенно к вопросу о распределении потока  $S$  рас-

$$S = C \frac{1}{1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}(1 - \cos\varphi)} \cdot \frac{1 + \cos^2\varphi}{2} \dots \dots \dots (33, a)$$

$$S = C \frac{1 + 2\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}}{\left[1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}(1 - \cos\varphi)\right]^5} \left\{ \frac{1 + \cos^2\theta}{2} + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} \left(1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right) (1 - \cos\varphi)^2 \right\} (33, b)$$

$$S = C \frac{1}{\left[1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}(1 - \cos\varphi)\right]^5} \left\{ \frac{1 + \cos^2\theta}{2} + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} \left(1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right) (1 - \cos\varphi)^2 \right\} (33, c)$$

Здесь  $\bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA}$ , см. (10) и (10, а). Чтобы решить вопрос о степени пригодности этих формул, А. Н. Сомптон исследовал распределение рассеянных лучей, пользуясь весьма жесткими лучами RaC, для которых  $\lambda = 0,022 \text{ \AA}$ , так что  $\bar{\lambda} : \lambda = 1,10$ . На рис. 4 изображены четыре кривые, показывающие зависимость  $S$  от  $\varphi$  по формулам (32) и (33, а, б, с), номера которых на рисунке обозначены; абсциссы суть углы  $\varphi$ , ординаты величины  $S : C$ . Кривая (33, б) дает для  $\varphi = 0$  ординату 3,2 вне рисунка. Маленькими кружками обозначены результаты измерений, которые хорошо сходятся с формулой (33, с) А. Н. Сомптона; кривые же (33, а) и (33, б) расположены слишком высоко.

Зная распределение энергии в рассеянном потоке, можно вычислить отношение энергии всего рассеянного потока к энергии падающего, т.е. коэффициент рассеяния  $\delta$ . Три только-что упомянутые формулы дают три различных выражения для  $\delta$ . Приводим то, которое дает теория Сомптона:

$$\delta = \delta_0 \frac{1}{1 + 2\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}} \dots \dots \dots (34)$$

Здесь  $\delta_0$  — выражение, к которому приводит волновая энергия, а именно

$$\delta_0 = \frac{4\pi}{3} \frac{Ne^4}{c^4 m^2} \dots \dots \dots (34, a)$$

$N$  число электронов в единице объема;  $\bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA}$ , см. (10) и (10, а). Пользуясь измерениями С. W. Hewlett'a, Н. А. Сомптон находит хорошее согласие с формулой (34). Кроме того, Сомптон и Симон в упомянутой работе (1925) исследовали рассеяние электронов по методу С. Т. R. Wilson'a (следы в тумане), что дало им возможность вычислить отношение  $\delta$  к коэффициенту поглощения. И в этом случае получилось хорошее согласие с теорией, в особенности для жестких лучей ( $\lambda < 0,2 \text{ \AA}$ ).

В тесной связи с вопросом о распределении энергии рассеянных лучей по различным направлениям  $\varphi$  находится вопрос о распределении

электронов по различным направлениям  $\psi$ . Мы имели формулу (26, d), связывающую углы  $\varphi$  и  $\psi$ ; в ней  $x$  определяется формулой (26, a). Переведем ее на язык волновой теории, принимая во внимание, что  $h : mc = \bar{\lambda} = 0,0243 \text{ \AA}$ , см. (10) и (10, a); подставив  $\varepsilon = h\nu$  и  $c : v = \lambda$ , получаем (отбрасываем знак)

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{\lambda}{\lambda + \bar{\lambda}} \operatorname{cotg} \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (35)$$

При больших  $\lambda$  это дает

$$\operatorname{tg} \psi = \operatorname{cotg} \frac{\varphi}{2}, \text{ т.-е. } \psi = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2} \dots \dots \dots (35, a)$$

Но при малых  $\lambda$  это соотношение перестает быть верным. Число  $dZ$  рассеянных световых квант  $\varepsilon'$ , которые влетают в единицу длины малого угла  $d\varphi$ , должно, очевидно, равняться числу электронов, которые влетают в область малого угла  $d\psi$ , если  $\varphi$  и  $\psi$  связаны формулой (35). А. Н. Compton и J. C. Hubbard вычислили  $dZ$  на основании формулы (33, b) и (34, a). Они нашли сложное выражение

$$dZ = \delta_0 \frac{i}{h\nu} \cdot \frac{3a(a^2 \operatorname{tg}^4 \psi + b^2) \sin \psi d\psi}{(a \operatorname{tg}^2 \psi + b)^4 \cos^3 \psi} \dots \dots \dots (35, b)$$

Здесь  $\delta_0$  дано в (32, b),  $i$  энергия единицы объема падающих лучей,

$$a = \left(1 + \frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right)^2, \quad b = \left(1 + 2\frac{\bar{\lambda}}{\lambda}\right) \dots \dots \dots (35, c)$$

Мы имели формулу (31), определяющую энергию  $J$  электрона, летящего по направлению  $\psi$ . Если из нее взять  $\psi$  и  $d\psi$  и вставить в (35, b), то мы, очевидно, получаем число  $dZ$  электронов, получающих при ударе кванты энергии между  $J$  и  $J + dJ$ . Compton и Hubbard получают формулу

$$dZ = \delta_0 \frac{i}{h\nu} \cdot \frac{3\lambda}{2(\lambda + 2\bar{\lambda})} \left[1 - 2\frac{J}{J_0} + 2\frac{J^2}{J_0^2}\right] \frac{dJ}{J_0} \dots \dots \dots (35, d)$$

где; см. (31, a),

$$J_0 = h\nu \frac{2\bar{\lambda}}{\lambda + 2\bar{\lambda}} \dots \dots \dots (35, e)$$

есть максимальная энергия при  $\psi = \varphi = 0$ . Выражение (33, e) получается, если в формуле (31, a) первый множитель перевести на язык волновой теории, как это было сделано при получении формулы (35). Если (35, b) интегрировать от  $\psi = 0$  до  $\psi = \frac{\pi}{2}$ , или (35, d) от  $J = 0$  до  $J = J_0$ , то получается

$$\int dZ = \delta \frac{i}{h\nu} \dots \dots \dots (35, f)$$

Здесь с правой стороны стоит число рассеянных квант из всех, находящихся в единице объема падающих лучей; ясно, что ему должно равняться число возникших электронов, так как при каждом ударе получается одна кванта  $\epsilon'$  и один электрон. При экспериментальной проверке А. Н. Compton и А. W. Simon пользовались формулой (35, d), рассуждая следующим образом. Дальность полета  $\sigma$  электронов пропорциональна квадрату энергии  $J$  (закон Whiddington'a); поэтому

$$\frac{J}{J_0} = \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_0}} \dots \dots \dots (36)$$

Формула (35, d) дает

$$\frac{dZ}{d\sigma} = A \frac{1}{\sqrt{\sigma}} \left\{ 1 - 2\sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_0}} + 2\frac{\sigma}{\sigma_0} \right\} \dots \dots \dots (36, a)$$

где  $\sigma_0$  — максимальная дальность полета,  $A$  — коэффициент пропорциональности. Compton и Simon нашли распределение дальностей полета, вполне согласное с формулой (36, a). В следующей табличке показаны, в процентах, числа полетов определенного  $\sigma : \sigma_0$ , найденные из опытов и вычисленные по формуле (36, a).

$\frac{\sigma}{\sigma_0} =$	0 — 0,2	0,2 — 0,4	0,4 — 0,6	0,6 — 0,8	0,8 — 1,0
Наблюд.	56	28	10	3	3
Вычисл.	53	22	14	8	3.

Распределение дальностей полета  $\sigma$  по различным направлениям  $\psi$  также получилось согласно (35, b); для первичных лучей в 111 киловольт распределение, в процентах, дало

$\psi =$	0° — 30°	30° — 60°	60° — 90°	90° — 180°
Вычисл.	28	39	27	0
Наблюд.	34	50	22	0.

Обращаемся к другим теоретическим работам. Lise Meitner дала прекрасное изложение теории явления Комптона, обратив особое внимание на способ отличить электроны, возникающие при этом явлении, от фото-электронов. E. Bauer, P. Auger и F. Perrin видоизменили вывод основных формул Compton'a, полагая, что свободный электрон поглощает всю кванту, получая некоторую скорость вследствие давления лучей; его масса при этом меняется. Затем электрон испускает кванту; приложение законов сохранения энергии и импульса приводит к формулам Compton'a.

G. Mie (1925), исходя из теории Bohra, Slater'a и Kramers'a, см. § 4, объясняет явление Комптона, допуская, что вполне свободный электрон может играть роль осциллятора, меняя запас внутренней энергии. Здесь сквозит мысль о каком-то строении электрона. G. Mie

выводит формулы Debye'a и указывает на разницу между способом возникновения явления Комптона и фото-электронов (удары первого или второго рода, см. гл. IX). A. P. Wills приложил теорию Комптона к связанным электронам, при чем большая роль приписывается влиянию ядра атома на электрон в течение времени между поглощением и испусканием кванты.

С. И. Вавилов (1925) разобрал вопрос о явлении Комптона при обыкновенном отражении и о его роли при опытах интерференции лучей. В виде примера он рассматривает опыт Lloyd'a (т. II) интерференции двух лучей, из которых один идет прямо от источника, а другой отражается от зеркала. Если при отражении происходит изменение частоты  $\nu$  на  $\Delta\nu$ , то должны возникнуть световые биения (т. II, опыты Righi), и интерференционные полосы должны представиться размытыми. Резкость наблюдаемых полос доказывает отсутствие смещения при отражении видимых лучей. Все же возможно, что на металлах, обладающих малым ионизационным потенциалом (гл. IX), т.-е. не очень крепко связанными электронами, явление Комптона может быть открыто при помощи световых биений.

Существуют теоретические попытки разобрать вопрос о столкновении кванты и электрона, придерживаясь как можно дольше классической волновой теории, и затем получить формулы теории Комптона, вводя под конец квантование в минимальном размере. Такие дуалистические теории развивали в особенности K. Försterling (1924) и O. Halpern (1924), которые исходят из формул классической волновой теории для светового давления (т. V, теория Максвелла). O. Halpern рассматривает движение электрона в поле плоской, линейно поляризованной, электромагнитной волны. Оказывается, что электрон приобретает равномерное ускорение по направлению движения волны, т.-е. луча, вследствие чего частота  $\nu$  колебаний меняется по формуле, согласной с принципом Доплера (т. I и II): электрон описывает параболическую траекторию, которую O. Halpern рассматривает как классический аналог, в смысле принципа соответствия прямолинейного движения теории Debye-Compton'a. Импульс, потерянный плоской волной при рассеянии, должен появиться в виде импульса электрона. Согласно с формулами Debye-Compton'a получается, если допустить, что скорость электрона принимает определенное (подходящее для вывода) значение как раз в тот момент, когда рассеянная энергия равна  $h\nu$ . Мы не станем входить в дальнейшее изложение этих сложных, дуалистических теорий, в которых не мало искусственного элемента. Заметим только, что на глубокую, хотя и чисто формальную связь между явлениями Комптона и Доплера указал впервые сам A. H. Compton. Эта связь заметна, если сравнить вывод Schrödinger'a, см. § 3, с выводом основных формул теории Debye-Compton'a в § 6.

До сих пор мы предполагали, что электрон, в который ударяет кванта, до удара был неподвижен, что, очевидно, не может соответствовать действительности. L. de Broglie (1925) первый рассмотрел случай удара

кванты в движущийся электрон. Положим, что в момент удара электрон обладает скоростью  $v$ , составляющей угол  $\psi_0$  с направлением падающего луча. Введем еще угол  $\theta$  между направлением скорости  $v$  и направлением движения кванты  $\epsilon'$ ; тогда

$$\cos \theta = \cos \psi_0 \cos \varphi + \sin \psi_0 \sin \varphi \cos \Phi,$$

где  $\Phi$  — двугранный угол, противолежащий углу  $\theta$ . Принципы сохранения энергии и импульса дают необходимые четыре уравнения, из которых можно найти смещение  $\Delta\lambda$ .

Получается выражение

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda \frac{v}{c} (\cos \psi_0 - \cos \theta) + 2 \bar{\lambda} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 - \frac{v}{c} \cos \psi_0} \dots \dots \dots (37)$$

Полагая здесь  $v = 0$ , мы, конечно, получаем прежнюю формулу (28). G. Wentzel указывает в своем обзоре, из которого мы в этом параграфе многое заимствовали, что при больших  $v$  явление Комптона как бы ступевывается и заменяется явлением Допплера. В этом случае может получиться отрицательное смещение  $\Delta\lambda < 0$ , а именно, когда скорость  $v$  электрона при ударе уменьшается, что всегда имеет место при выполнении условия  $\psi_0 > \frac{\pi}{2}$ . При  $\psi_0 = \pi$  и достаточно большом  $v$ , мы имеем

$$\Delta\lambda \geq 0,$$

когда

$$\frac{v}{\sqrt{c^2 - v^2}} \leq \frac{\bar{\lambda}}{\lambda} \dots \dots \dots (37, a)$$

В гл. VI, § 10 было сказано, что некоторые ученые находили, что отражение рентгеновых лучей от кристаллов не вполне точно следует формуле Bragg'a. Были упомянуты работы E. Njalma'а и P. P. Ewald'a и приведена теоретическая формула последнего. Открытие A. H. Compton'a наводит на мысль, что смещение  $\Delta\lambda$  может играть некоторую роль при измерении длин волн рентгеновых лучей при помощи дифракционного отражения от кристаллов. Этим вопросом занимался E. G. E. Launsey в одной из своих многочисленных работ, относящихся к этому рода отражению. Эта работа, в которой приведена и литература, напечатана в Proc. Nat. Acad. Amer. 10 p. 57, 1924. Не входя в подробности, заметим только, что в результате тщательного анализа он полагает, что замеченные отступления от формулы Bragg'a не имеют никакого отношения к явлению Комптона.

**§ 8. Экспериментальные исследования явления Compton'a.** В предъидущем § 7 мы рассмотрели, главным образом, те теоретические работы, которые были вызваны открытием явления Комптона; приходилось, однако, указывать и на ряд экспериментальных исследований, тесно связанных

с развиваемыми теориями. Теперь нам остается сказать о дальнейших чисто опытных работах, появившихся за самое последнее время.

Отметим, прежде всего, что *W. Duane* и его сотрудники долгое время не находили явления Комптона. Они при отражении рентгеновых лучей получали, кроме несмещенной линии, также и смещенную, которая, однако, не удовлетворяла формуле Комптона, и которую они приписывали лучам, вызванным фото-электронами. Это вызвало продолжительный спор, который теперь можно считать законченным, так как *W. Duane*, в конце концов, убедился в реальности явления Комптона, см. статью *S. K. Allison* и *W. Duane* в *Proc. Nat. Acad. Amer.* 11 p. 25, 1925.

*C. T. R. Wilson* произвел ряд замечательных исследований по своему методу следов электронов в искусственном водяном тумане. Он довел этот метод до высокой степени совершенства и опубликовал ряд превосходных стереоскопических картин. Оказывается, что его метод дает возможность

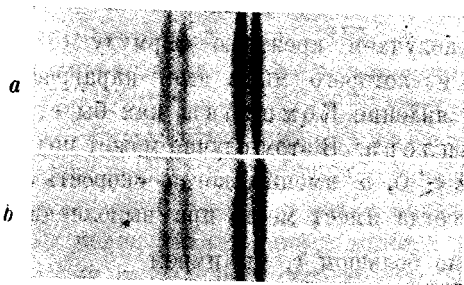


Рис. 5. а)  $\varphi = 90^\circ$ , б)  $\varphi = 72^\circ$ .

отмечать отдельные кванты, так как каждое поглощение кванты сопровождается отделением одного или нескольких электронов. Первый случай происходит при отделении электрона из внешнего слоя атома. Второй имеет место, если кванта сперва вырывает электрон, например, из слоя *K* аргона, вследствие чего возникает кванта луча *K* аргона, которая затем поглощается в том же или в другом атоме, при чем происходит выделение второго электрона. Для рентгеновых лучей с длиной волны  $\lambda < 0,5 \text{ \AA}$  получаются два рода электронов (*Wilson* говорит о двух родах лучей  $\beta$ ). Первые обладают большою дальностью полета, соответствующей поглощенной кванте. У вторых дальность полета гораздо меньше, и их направление мало отличается от направления первичного рентгенового луча. Эти вторые *Wilson* считает за электроны, вызванные явлением Комптона, при котором лишь часть импульса кванты переходит к электрону.

Довольно сложный прибор построили *F. Dessauer* и *R. Herz* (1924). Он дает возможность исследовать явление Комптона сразу по многим направлениям, а именно по тем, которые составляют с направлением первичного луча углы в  $\pm 30^\circ, \pm 60^\circ, \pm 90^\circ, \pm 120^\circ$  и  $\pm 150^\circ$ . Идея прибора заключается в том, что первичные рентгеновы лучи падают на парафиновый шарик (диаметром 2,5 см) и рассеиваются им во все стороны. В указанных направлениях они падают на фильм, фотометрическая калибровка которого для различных длин волн тут же производится. Фотометрирование производится при помощи микрофотометра *Hartman*'а. Авторы пишут, что первые измерения, повидимому, подтверждают явление Комптона.

*M. de Broglie* и *A. Dauvillier* (1924) совместно опубликовали результаты своих исследований. Первый подтвердил существование явления

Комптона на Си и Al, пользуясь рентгеновыми лучами К вольфрама. Второй брал лучи К серебра и также нашел хорошее подтверждение формул Комптона для углерода; кроме того он нашел явление на В и Ве. Далее плавленый Si, а также пластинка кварца (параллельная оптической оси) обнаружили это явление, и притом более отчетливо, чем Al. P. A. Ross исследовал рассеяние зеленой ртутной линии, направляя лучи на поверхность парафина при  $\varphi$  почти равном  $180^\circ$ . Он смещения не нашел, равно как и при 16-кратном отражении от посеребренных стеклянных пластинок, что и не удивительно, так как теория не приложима к большим  $\lambda$  (малым  $\epsilon$ ). Зато он нашел явление Комптона при рассеянии рентгеновых лучей К молибдена от парафина, Al, Cu, Zn, Ag и Pb; кроме того он всегда находил и несмещенную линию (см. выше). P. D. Foote и A. E. Ruark (1925) указывают, что P. A. Ross не мог найти явления Комптона на зеленой линии ртути, так как  $\lambda = 5461 \text{ \AA}$  недостаточно для ионизации атома ртути.

Н. Kallmann и Н. Mark (1925) с большой тщательностью исследовали рассеяние линий  $K\alpha$  и  $K\beta$  молибдена графитом. На рис. 5 показаны замечательно ясные, полученные ими, фотографии. Нижняя (а) относится к  $\varphi = 90^\circ$ , верхняя (b) к  $\varphi = 72^\circ$ . На каждой из них находится справа линия  $K\alpha$ , слева — раздвоенная линия  $K\beta$ , а в каждой паре левая линия — несмещенная, правая — смещенная согласно теории Debye и Compton. Фотометрическая диаграмма дала возможность весьма точно определить величины смещений на обеих фотографиях, в которых длины волн возрастают слева направо ( $K\beta > K\alpha$ , см. гл. VI, § 2 и § 4). Величина смещения оказалась равной  $0,0170 \text{ \AA}$  при  $\varphi = 72^\circ$ , и  $0,0241 \text{ \AA}$  при  $\varphi = 90^\circ$ , между тем как теория дает  $0,168 \text{ \AA}$  и  $0,0243 \text{ \AA}$ ; согласие превосходное.

W. Seitz (1924) пытался обнаружить на опыте ту асимметрию в испускании электронов, которая должна существовать при явлении Комптона (рис. 3). Для этого он направлял жесткие рентгеновы лучи на весьма тонкие слои металлов, помещенные на пластинке целлулоида и исследовал испускание электронов с двух сторон слоя. Однако его результаты оказались ценными лишь для учения о фотоэлектронах; можно только сказать, что эти результаты не говорят против существования явления Комптона.

Нам остается рассмотреть весьма интересные опыты W. Bothe и Н. Geiger'a (июнь 1925 г.), о которых уже было упомянуто в конце § 4. Главная их цель заключалась в том, чтобы решить вопрос о возможности приложения теории Bohr'a, Slater'a и Kramers'a (§ 4; мы будем сокращенно писать В. С. К.) к явлению Комптона. Согласно тем представлениям, которые были положены в основу теории этого явления, мы должны допустить, что движение электрона  $e$  и кванта  $\epsilon'$  возникают одновременно, а именно когда в электрон  $e$  ударяет кванта  $\epsilon$  первичного луча. По теории В. С. К. такая одновременность совершенно невозможна или может произойти только случайно, так как по этой теории принципы сохранения энергии и импульса, на которых был построен весь вывод в § 6, неприменимы к отдельным атомным явлениям, но оправдываются лишь в статистическом среднем для

громадного числа таких явлений. И так, надо было решить, появляются ли, при влиянии лучей на материю, кванты и электроны одновременно или беспорядочно и независимо друг от друга. Идея самого опыта *Bothe* и *Geiger*'а заключалась в следующем. Маленький объем водорода пронизывается рентгеновыми лучами большой жесткости. Из этого объема вылетают, согласно теории явления *A. N. Compton*'а, кванты  $\epsilon'$  и электроны  $e$ . Имеются два счетчика, из которых один (мы назовем его счетчик  $e$ ) отмечает появление отдельных электронов  $e$ , а другой (счетчик  $\epsilon'$ ) — появление отдельных

световых квант  $\epsilon'$ . Оба счетчика должны с величайшею точностью регистрировать моменты появления  $e$  или  $\epsilon'$ , чтобы можно было решить фундаментальный вопрос об одновременности, о совпадениях моментов, отмеченных двумя счетчиками. Действие счетчика  $\epsilon'$  основано на том, что каждая кванта  $\epsilon'$  должна пройти через тонкий лист платины, из которой она освобождает фотозлектрон, который и отмечается счетчиком.

Прибор, который построили *Bothe* и *Geiger*, изображен на рисунке 6. Пучок рентгеновых лучей идет от источника по направлению  $SS$  (сверху вниз) через две диафрагмы  $B_1$  и  $B_2$ , отверстия которых  $1 \times 2$  мм; их расстояние друг от друга 20 мм. Лучи проходят через стеклянный, шаровидный сосуд  $G$ , наполненный водородом под атмосферным давлением. В этом сосуде расположен толстостенный полый свинцовый цилиндр  $PP$ ; его внутренний диаметр 2,8 см, внутри и снаружи он покрыт слоем латуни. Два четырехугольных отверстия  $F_1$  и  $F_2$  ( $7 \times 10$  мм) дают проход лучу  $SS$ . Внутри цилиндра находятся два счетчика —  $e$  справа и  $\epsilon'$  слева, которые на рис. 6 по-немецки обозначены  $e$ -Zähler и  $h\nu$ -Zähler (весьма странно, что многие ученые, имея дело с квантами, пользуются языком волновой теории, см. § 1). Между цилиндром  $PP$  и диафрагмой  $B_2$  расположен постоянный магнит, дающий поле в 1500 гаус., которое препятствует фотозлектронам, могущим возникнуть у краев диафрагмы  $B_2$ , проникнуть в свинцовый цилиндр  $P$ . Полюсы магнита и края отверстий  $F_1$  и  $F_2$  покрыты парафином, чтобы исклю-

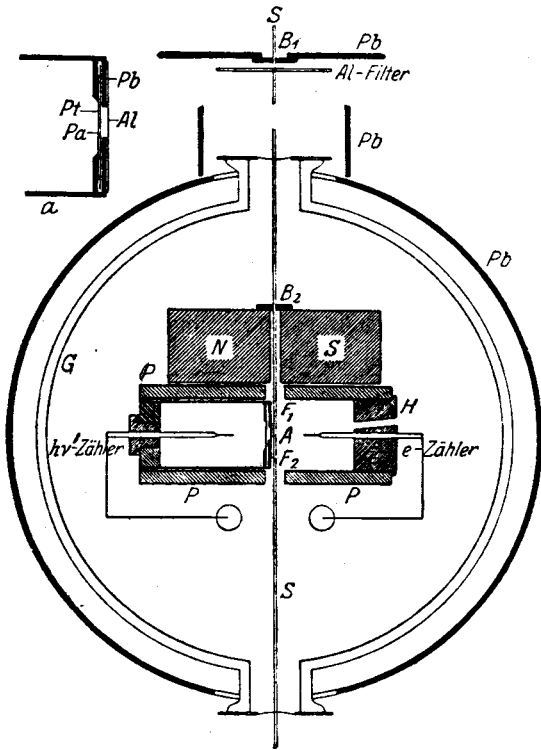


Рис. 6.

ченный, шаровидный сосуд  $G$ , наполненный водородом под атмосферным давлением. В этом сосуде расположен толстостенный полый свинцовый цилиндр  $PP$ ; его внутренний диаметр 2,8 см, внутри и снаружи он покрыт слоем латуни. Два четырехугольных отверстия  $F_1$  и  $F_2$  ( $7 \times 10$  мм) дают проход лучу  $SS$ . Внутри цилиндра находятся два счетчика —  $e$  справа и  $\epsilon'$  слева, которые на рис. 6 по-немецки обозначены  $e$ -Zähler и  $h\nu$ -Zähler (весьма странно, что многие ученые, имея дело с квантами, пользуются языком волновой теории, см. § 1). В каждом счетчике находится острое (отсюда немецкое выражение *Spitzen-Zähler*). Между цилиндром  $PP$  и диафрагмой  $B_2$  расположен постоянный магнит, дающий поле в 1500 гаус., которое препятствует фотозлектронам, могущим возникнуть у краев диафрагмы  $B_2$ , проникнуть в свинцовый цилиндр  $P$ . Полюсы магнита и края отверстий  $F_1$  и  $F_2$  покрыты парафином, чтобы исклю-

чить фотоэлектроны, которые могли бы возникнуть под влиянием побочного света. Сосуд *G* окружен свинцовой оболочкой. Источником лучей служила трубка Кулиджа с вольфрамовым анодом и постоянным напряжением 70 киловольт. Лучи проходили на расстоянии 1 мм от правой стенки счетчика  $\epsilon'$ . Рассеяние лучей, которое отмечалось счетчиком  $\epsilon'$ , происходило в малом объеме водорода около *A*; этот объем определялся поперечным сечением пучка *SS* лучей и величиной отверстия счетчика  $\epsilon'$ . Устройство левой стороны счетчика показано отдельно на верхнем рисунке *a*. Счетчик, наполненный воздухом, закрыт платиновой пластинкой 0,02 мм толщины; остальные части счетчика видны из чертежа; *Pa* обозначает парафин. Острия счетчиков сделаны из Pt или стали; они соединены с двумя весьма чувствительными струнными электрометрами. Цилиндр *PP* соединен с источником высокого напряжения от 1500—2500 вольт. Нити (струны) электрометров проектировались на быстро движущийся фильм. Счетчик  $\epsilon'$  давал приблизительно одну запись в минуту.

Употреблялся водород, так как опыты многих ученых показали, что в нем число фотоэлектронов ничтожно мало сравнительно с числом электронов, возникающих при явлении Комптона. Последние имеют длину пробега в несколько миллиметров. Действие счетчика основано на том, что каждый из этих электронов вызывает большое число ионов, которые, благодаря полю, переносятся к острию, и здесь, путем ионизации ударом (гл. IX) вызывают разряд. Число отчетов, отмеченных счетчиком  $\epsilon$ , равнялось 300—500 в минуту. Около  $\frac{1}{6}$  части соответствующих им квант  $\epsilon'$  попадала через платиновую пластинку в левый счетчик (рис. 6), вызывая в ее внутреннем поверхностном слое фотоэлектроны, которые, благодаря вызываемой ими ионизации, давали разряд около острия. Но число квант  $\epsilon'$ , поглощенных в этом слое, относительно весьма мало; оказывается, что лишь 0,001 квант, вступающих в счетчик, им отмечается. Этим объясняется, что отмечание происходит не чаще одного раза в минуту.

Мы не можем входить в дальнейшие детали этой замечательной работы; сюда относятся счет времени и целый ряд предварительных опытов, показавших, что при правильности теории Комптона можно ожидать одно совпадение отметок двух счетчиков примерно на 10 отметок счетчика  $\epsilon'$ ; по теории *B. S. K.* число совпадений должно быть в  $10^{11}$  раз меньше. Совпадающими считались такие отметки, которые по времени отличались друг от друга не более чем на 0,001 сек. Окончательные опыты показали, что одно совпадение приходилось на 11 отметок счетчика  $\epsilon'$ , что весьма близко к ожидавшемуся результату. Вероятность того, что все совпадения в двух группах наблюдений (260 минут) были случайные, равна  $2,8 \cdot 10^{-8}$ . Таким образом эти опыты говорят за теорию *Debye - Compton'a*, за квантовую теорию света и безусловно против теории *Bohr'a*, *Slater'a* и *Kramers'a*. Они и заставили *Bohr'a* отказаться от этой теории (см. конец § 4).

Чтобы покончить с явлением Комптона, упомянем, что некоторые врачи указывают на ту роль, которую оно может играть при действии рент-

геновых лучей на организм. Это действие трудно понять в виду малого поглощения лучей; но электроны, которые освобождаются при явлении Комптона, могут иметь большое значение при биологическом действии рентгеновых лучей. Сюда относятся работы Е. Lorenz'a и В. Rajewsky, а также Holthusen'a.

Заключение. В этой главе мы рассмотрели основы квантовой теории лучистой энергии, но лишь весьма немногие из тех случаев, когда ею приходится пользоваться для объяснения тех или других явлений. Этим объяснениям мы посвятим ряд дальнейших глав.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

*A. Einstein.* Ann. d. Phys. (4) 17, p. 133, 1905; 20 p. 199, 1906; Arch. Sc. phys. 29, p. 325, 1910; Phys. Ztschr. 1909 p. 185, 821; 1917 p. 121.

*H. A. Lorentz.* Phys. Ztschr. 1910, p. 349.

### К § 3.

*E. Schrödinger.* Phys. Ztschr. 1922, p. 301.

*A. Sommerfeld.* Atombau & Spektallinien, 4 изд. 1924, p. 52.

### К § 4.

*L. de Broglie.* Journ. de phys. (6) 3 p. 422, 1922; Nature 112, p. 540, 1923; C. R. 177 p. 507, 548, 630, 1923; 179 p. 39, 676, 1041, 1093, 1924; 180, p. 498, 1925; Ann. de phys. (10) 3, p. 22—128, 1925; Thèse, Masson et C<sup>o</sup>, Paris, 1924; Phil. Mag. (6) 47, p. 446, 1924.

*A. Einstein.* Berl. Akad. 1924, p. 22, 261; 1925, p. 1.

*W. Elsässer.* Naturwiss. 1925, p. 711.

*N. Bohr, H. A. Kramers & I. C. Slater.* Phil. Mag. (6) 47 p. 785, 1924; Zschr. f. Phys. 24 p. 69, 1924.

*I. C. Slater.* Nature 113, p. 307, 1924; Phys. Rev. 25, p. 395, 1925.

*H. A. Kramers.* Nature 113, p. 673, 1924; 114, p. 310, 1924.

*E. Schrödinger.* Naturwiss. 1924, p. 720.

*R. Ladenburg & F. Reiche.* Naturwiss. 1923, p. 584.

*R. Becker.* Z. f. Phys. 27, p. 173, 1924.

*H. A. Kramers & W. Heisenberg.* Z. f. Phys. 31, p. 681, 1925.

*A. Smekal.* Z. f. Phys. 32, p. 241, 1925.

*N. Bohr.* Naturwiss. 1924, p. 1115; Z. f. Phys. 34, p. 142, 1925.

### К § 5.

*L. S. Ornstein & H. C. Burger.* Z. f. Phys. 20, p. 345, 351, 1924; 21, p. 358, 1924; 30, p. 253, 1924; 32, p. 678, 1925.

*E. Marx,* Z. f. Phys. 27 p. 248, 1924.

*I. Comas Solá.* Scientia (2) 36 p. 375, 1924.

*M. Planck.* Theorie der Wärmestrahlung. 56—58, 1906 и 1912.

*H. Busch.* Phys. Ztschr. 1914 p. 457.

*M. Шапошников.* Z. f. Phys. 30, p. 228, 1924.

*V. S. Urkljan.* Z. f. Phys. 31, p. 713, 1925.

*J. H. Poynting.* Proc. R. Soc. 82, p. 565, 1909.

*W. Duane.* Proc. Nat. Acad. Amer. 9, p. 158, 1923. См. статью П. С. Эренфеста в Ж. Р. Ф. О. 56, p. 449, 1924.

*A. H. Compton.* Proc. Nat. Acad. Amer. 9, p. 359, 1923.

- G. Breit.* Proc. Nat. Acad. Amer. 9, p. 238, 1923; Nature 114, p. 310, 1924.  
*P. S. Epstein & P. Ehrenfest.* Proc. Nat. Acad. Amer. 10, p. 133, 1924; Phys. Rev. (2) 23, p. 663, 1924.  
*C. G. Darwin.* Nature 110, p. 841, 1922; 111, p. 771, 1923; Proc. Nat. Acad. Amer. 9, p. 25, 1923.  
*A. Smekal.* Wien. Anz. 1922, p. 79; Naturwiss. 1923, p. 411, 873.  
*G. Wentzel.* Z. f. Phys. 22, p. 193, 1924.  
*K. F. Herzfeld.* Z. f. Phys. 23, p. 341, 1924.  
*L. Brillouin.* C. R. 178, p. 1696, 1924.  
*H. Bateman.* Nature 111, p. 567, 1923; 112, p. 239, 1923; 113, p. 924, 1924; Phil. Mag. (6) 46, p. 977, 1923.  
*J. K. Syrkin.* Z. f. Phys. 31, p. 836, 1925.  
*Erna Weber.* Z. f. Phys. 32, p. 370, 1925.  
*O. Halpern.* Z. f. Phys. 21, p. 151, 1924.  
*P. Jordan.* Z. f. Phys. 30, p. 297, 1924.  
*W. Pauli jr.* Z. f. Phys. 18, p. 272, 1923.  
*S. N. Bose.* Z. f. Phys. 26, p. 178, 1924; 27, p. 384, 1924.  
*F. Weigert.* Ztschr. f. phys. Chem. 101, p. 414, 1922.  
*G. E. M. Jauncey.* Phys. Rev. (2) 22, p. 233, 1923; 23, p. 313, 1924.

К § 6.

- P. Debye.* Phys. Ztschr. 1923, p. 161.  
*A. H. Compton.* Phys. Rev. (2) 21, p. 207, 483, 715, 1923; 22, p. 409, 1923; 23, p. 763, 1924; 24, p. 168, 1924; Phil. Mag. (6) 41, p. 749, 1921; 45, p. 1121, 1923; 46, p. 897, 1923; Bull. Nat. Res. Council № 20, p. 18, 1922; Nature 108, p. 366, 1921, 112, p. 435, 1923; 113, p. 160, 1924; J. Franklin Inst. 198, p. 71, 1924.  
*A. H. Compton & Y. W. Simon.* Phys. Rev. 25, p. 107, 306, 1925; 26, p. 289, 1925; Proc. Nat. Acad. Amer. 11, p. 303, 1925.  
*A. H. Compton & Y. H. Woo.* Phys. Rev. (2) 23, p. 763, 1923; 25, p. 34, 1925; Proc. Nat. Akad. Amer. 10, p. 370, 1924.  
*A. S. Eve.* Phil. Mag. 8, p. 669, 1904.  
*C. A. Sadler & P. Mesham.* Phil. Mag. 24, p. 138, 1912.  
*J. A. Gray.* Phil. Mag. 26 p. 611, 1921; Nature 108, p. 435, 1921.  
*D. C. H. Florence.* Phil. Mag. 27, p. 225, 1914.

К § 7.

- G. Wentzel.* Phys. Ztschr. 1925, p. 436—454 (обзор).  
*A. H. Compton & J. C. Hubbard.* Phys. Rev. (2) 23, p. 439, 1924.  
*A. H. Compton & A. W. Simon.* Phys. Rev. (2) 25, p. 306, 1925.  
*H. Ikenti.* C. R. 180, 27 апреля 1925 г.  
*Д. В. Скобелевич.* Z. f. Phys. 28, p. 278, 1924.  
*Y. M. Woo.* Proc. Nat. Akad. Amer. 11, p. 123, 1925; Phys. Rev. 25, p. 444, 1925.  
*A. Sommerfeld.* Atombau und Spektrallinien, изд. 4-е, 1924 г., p. 286, 758.  
*W. Pauli jr.* Z. f. Phys. 18 p. 272, 1923; 22, p. 261, 1924.  
*G. E. M. Jauncey.* Phys. Rev. (2) 20, p. 405, 421, 1922; 22 p. 233, 1923; 23, p. 286, 313, 1924; 24, p. 204, 1924; 25, p. 314, 1925; Phil. Mag. (6) 49, p. 427, 1925; Nature 113, p. 196, 1924; 115, p. 456, 1925; Proc. Nat. Akad. Amer. 10, p. 57, 1924.  
*G. E. M. Jauncey & H. L. May.* Phys. Rev. (2) 21, p. 206, 1923; 23, p. 128, 1924.  
*G. E. M. Jauncey & H. E. Stauss.* Phys. Rev. (2) 23, p. 762, 1924.  
*C. W. Hewlett.* Phys. Rev. (2) 17, p. 284, 1921.  
*Lise Meitner.* Z. f. Phys. 22, p. 334, 1924.  
*E. Bauer, P. Auger & F. Perrin.* C. R. 177, p. 1211, 1923.  
*G. Mie.* Z. f. Phys. 33, p. 33, 1925.  
*С. И. Вавилов.* Phys. Ztschr. 1925, p. 468.  
*О. Д. Хвельсон.*

*O. Halpern*, Z. f. Phys. 30, p. 153, 1924.

*K. Försterling*, Phys. Ztschr. 1924, p. 313.

*L. de Broglie*, Ann. de Phys. 3, p. 22, 1925 (см. стр. 101); C. R. 178, p. 383, 908, 1924.

К § 8.

*W. Duane*, Большое число работ в Proc. Nat. Akad. Amer. 9, 10 и 11, 1923—25 г.

*C. T. R. Wilson*, Proc. R. Soc. London. 104, p. 1, 192, 1923; Nature 112, p. 435, 1923.

*F. Dessaur* и *R. Herz*, Z. f. Phys. 27, p. 56, 1924.

*M. de Broglie* и *A. Dauvillier*, C. R. 179, p. 11, 1924.

*P. A. Ross*, Science 57, p. 614, 1923; Phys. Rev. 22, p. 201, 524, 1923; 23, p. 290, 1924; 25, p. 235, 1925. Proc. Nat. Akad. Amer. 9, p. 246, 1923.

*P. D. Foote* и *A. E. Ruark*, Science 61, p. 263, 1925.

*H. Fricke* и *O. Glaser*, Z. f. Phys. 29, p. 374, 1924.

*R. de Laer König*, Z. f. Phys. 29, p. 383, 1924.

*H. Kallman* и *H. Mark*, Naturwiss. 1925, p. 297; 1012.

*W. Seitz*, Phys. Ztschr. 1924, p. 546.

*W. Bothe* и *H. Geiger*, Z. f. Phys. 26, p. 44, 1924; 32, p. 639, 1925; Naturwiss. 1925, p. 441.

*E. Lorenz* и *B. Rajewsky*, Z. f. Phys. 27, p. 32, 1924; Strahlentherapie 18, p. 473, 1924.

*Holthusen*, Strahlentherapie 17, p. 49, 1924.

*D. L. Webster* и *P. A. Ross*, Proc. Nat. Akad. Amer. 11, p. 224, 1925.

## ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

### Фотоэлектрические явления.

**§ 1. Введение. Квантовая теория Эйнштейна.** В т. V была помещена краткая (всего 7 страниц) глава XV «Фотоэлектрический эффект», написанная профессором, ныне академиком А. Ф. Иоффе. В ней помещено все существенное, что было известно до начала 1914 г., т.-е. обнаружено путем опытного исследования фотоэлектрических явлений. Теория этих явлений находилась еще в зачаточном состоянии; формула А. Einstein'a (см. ниже) хотя и приведена, но лишь как одна из попыток выразить связь между одной из важнейших характеристик явлений — скоростью фотоэлектронов и родом лучей, падающих на поверхность тела и вызывающих рассматриваемое явление. Вопрос о применимости этой формулы, ныне окончательно решенный, в то время еще оставался открытым.

Напомним вкратце, с чем мы имеем дело в фотоэлектрическом явлении. С чисто внешней стороны оно заключается в том, что если на поверхность, прежде всего, твердого или жидкого тела падает поток лучистой энергии, то из поверхностного слоя этого тела вылетают электроны и притом по всевозможным направлениям, которые составляют углы от  $0^\circ$  до  $180^\circ$  с направлением лучей. Если освещать тонкую пластинку с одной стороны, то электроны вылетают и с противоположной стороны. Наиболее действующими оказываются вообще лучи малой длины волны, но щелочные металлы чувствительны и к видимым, а при некоторых условиях даже к инфракрасным лучам. R. Pohl и P. Pringsheim (1910) открыли селективный эффект на щелочных металлах, т.-е. особенно сильное выделение электронов при действии лучей определенной длины волны, которая для Rb, K, Na, Li была указана в § 3 упомянутой главы XV т. V. Селективный эффект вызывается слагаемой электрического вектора в луче, которая перпендикулярна к поверхности тела. Число и скорость фотоэлектронов не зависят ни от температуры, ни от состояния (жидкого или твердого) тела, на которое падают лучи.

Три основных закона нормальных (не селективных) фотоэлектрических явлений также были приведены в т. V. Теперь мы их вновь рассмотрим, но уже в тесной связи с двумя теориями лучистой энергии, волновой и квантовой. Характеристике борьбы этих двух теорий был посвящен § 2 предыдущей главы. Фотоэлектрические явления представляют один из самых ярких примеров, подтверждающих эту характеристику: легкое и простое объяснение законов одной теорией и полнейшая

невозможность какого-либо объяснения на основах другой теории, предсказаниям которой эти законы явно противоречат. Формулируем три закона сперва на языке волновой теории.

**Закон I.** Фотоэлектрическое явление происходит тем интенсивнее, чем меньше длина волны  $\lambda$  или чем больше частота  $\nu$  действующих лучей. Лучи красные и желтые никакого действия не вызывают (кроме на щелочные металлы), как бы они ни были интенсивны, т.-е. как бы ни была велика их энергия в единице объема. Ультрафиолетовые лучи действуют сильнее фиолетовых, а наиболее сильно — лучи Рентгена. Итак, например, самые слабые далекие ультрафиолетовые лучи вызывают действие, а красные лучи сравнительно громадной интенсивности никакого действия не вызывают.

**Закон II.** С увеличением энергии лучей данной длины волны  $\lambda$  увеличивается число электронов, вылетающих в единицу времени с единицы поверхности освещенного тела, но не меняется их скорость  $v$ . Энергия зависит от амплитуды  $A$  колебаний (пропорциональна  $A^2$ ). Итак, с увеличением амплитуды растет число фотоэлектронов, но не меняется их скорость.

**Закон III.** Скорость  $v$  фотоэлектронов тем больше, чем меньше длина волны  $\lambda$  или чем больше частота  $\nu$  действующих лучей. Итак, лучи ультрафиолетовые вызывают более быстрые электроны, чем лучи фиолетовые; наиболее быстрые получаются под влиянием жестких рентгеновых лучей, в особенности лучей  $\gamma$ .

Тщетно искать объяснение этих трех законов, исходя из представлений волновой теории лучистой энергии. Как бы мы ни представляли себе механизм вырывания электронов из атомов данного вещества, во всяком случае мы должны допустить, что работа этого вырывания производится на счет лучистой энергии, притекающей сплошным фронтом, зависящей от амплитуды, но находящейся в весьма второстепенной зависимости от частоты колебаний. Очевидно, мы должны ожидать, что эффект будет тем больше, чем больше энергии падает на единицу поверхности в единицу времени. Так как энергия течет сплошным фронтом, то число электронов не должно бы зависеть от интенсивности потока, т.-е. от амплитуды. Не видно, почему число атомов, из которых вырываются электроны, могло бы увеличиться с увеличением энергии колебаний. Зато следует ожидать, что кинетическая энергия движения, а следовательно и скорость вырываемых электронов должны расти вместе с интенсивностью притекающей лучистой энергии. С другой стороны эффект весьма мало или вовсе не должен зависеть от частоты колебаний, т.-е. от длины волны  $\lambda$ . Короче говоря, волновая теория с необходимостью приводит к заключению, что роль главного фактора при возникновении фотоэлектрических явлений должна играть энергия потока, т.-е. амплитуда колебаний; частота же колебаний или длина волны может играть лишь весьма малую, второстепенную роль. Однако, мы видим как раз обратное! Главную роль играет частота  $\nu$  или  $\lambda$ ; от нее зависит самое существование явления и ско-

рость  $v$  электронов, энергия (амплитуда) же влияет только на число электронов, на густоту их потока. Все это совершенно непонятно и, если можно так выразиться, противоречит здравому смыслу.

Перейдем теперь к квантовой теории лучистой энергии. Летят кванты  $\epsilon$  различной «величины», т. е. содержащие различные запасы  $\epsilon$  энергии, которые пропорциональны тому, что в волновой теории называется частотой  $\nu$  колебаний. Вспомним то, что было сказано в § 2 главы X о потоке мелкой дроби (красные лучи), крупной дроби (фиолетовые лучи), ружейных пуль, пушечных ядер и «чемоданов» (лучи  $\gamma$ ). Энергия потока данных квант  $\epsilon$  зависит от его густоты, от числа квант в единице объема. Сущность фотоэлектрического явления, по квантовой теории, заключается в следующем. Если летящая кванта удачно попадает в атом и ее запас энергии  $\epsilon$  достаточно велик, то она тратится, прежде всего, на работы  $P_1$  вырывания электрона из состава атома и на работу вырывания электрона из поверхностного слоя вещества; вся оставшаяся часть энергии  $\epsilon$  переходит в кинетическую энергию движения электрона (масса  $m$ , скорость  $v$ ). Таким образом получается формула А. Einstein'a:

$$\epsilon = \frac{1}{2} mv^2 + P_1 + P_2 \dots \dots \dots (1)$$

Она упоминалась в предыд. главе, см. § 6 форм. (23), а также в т. V, гл. XV. Величины  $P_1$  и  $P_2$  вообще, невелики, порядка 1 до 2 вольт (работа перенесения одного электрона через такую разность потенциалов); для рентгеновых лучей ими можно иногда пренебречь (не всегда, см. § 2) и тогда имеем:

$$\epsilon = \frac{1}{2} mv^2 \dots \dots \dots (2)$$

Переведем теперь три закона фотоэлектрических явлений на язык квантовой теории.

**Закон I.** Фотоэлектрическое явление происходит тем интенсивнее, чем больше кванты  $\epsilon$ . Разъяснение см. выше, после формулировки этого закона на языке волновой теории.

**Закон II.** С увеличением энергии лучей, т. е. густоты потока квант, увеличивается число электронов, вылетающих в единицу времени с единицы поверхности освещенного тела, но не меняется их скорость  $v$ .

**Закон III.** Скорость  $v$  электронов тем больше, чем больше кванты  $\epsilon$ .

Тут и объяснять нечего, до того все ясно, так как все три закона непосредственно вытекают из формулы (1). Обратимся к закону I. Для того, чтобы вырвать электрон и придать ему хоть самую малую скорость, кванта  $\epsilon$  должна удовлетворить условию

$$\epsilon > P_1 + P_2 \dots \dots \dots (2, a)$$

Каждая отдельная кванта действует самостоятельно, независимо от всех других, кроме тех, вероятно весьма редких, случаев, когда две кванты одновременно и удачно попадают в один и тот же электрон. Если  $\epsilon < P_1 + P_2$ ,

то кванта не может освободить электрона. Чем больше  $\epsilon$ , тем энергичнее фотоэлектрическое действие — это и есть закон I. Интенсивность потока тут ничего не помогает; сколько бы квант ни налетало на поверхность тела, действие остается равным нулю. Если одна дробинка отскакивает от брони, не произведя никакого действия (чего на деле быть не может), то и туча их действия не произведет. Но если  $\epsilon$  удовлетворяет условию (2, а), так что каждая кванта, удачно попадающая, вырывает электрон, то число последних должно быть пропорционально густоте потока квант, т.-е. энергии падающих лучей. Но скорость  $v$  электронов не может зависеть от густоты (энергии) потока, а это и есть закон II. Наконец, (1) и (2) показывают, что  $v$  растет вместе с квантой  $\epsilon$ , в чем и заключается закон III. Ясно, что самые интенсивные красные лучи (густой поток мелких дробинок) никакого действия произвести не могут, между тем как самые слабые рентгеновые лучи (редкие пушечные снаряды) вызовут фотоэлектроны, хотя и малочисленные, но обладающие весьма большою скоростью.

Итак, мы видим, как просто и изящно квантовая теория объясняет все те основные законы фотоэлектрических явлений, перед которыми волновая теория стоит беспомощной и как бы в полном недоумении. Это одна из лучших иллюстраций всего того, что было сказано в § 2 предыдущей главы.

Механизм возникновения фотоэлектрических явлений, указанный квантовой теорией, чрезвычайно напоминает механизм ионизации газов ударами электронов (гл. IX) и связанного с ним свечения газов. Нам уже приходилось упоминать о том, что ионизация и свечение газов могут быть вызваны потоком световой энергии (фотолуминесценция). Ионизация представляется в этом случае лишь частным случаем фотоэлектрического действия. Однако, мы отложим рассмотрение сюда относящихся явлений до следующей главы, а в этой ограничимся изложением новых работ в области фотоэлектрических явлений, обнаруживаемых твердыми и жидкими телами.

В последнее время стали отличать внешнее и внутреннее фотоэлектрические явления, обозначая первым названием то явление, о котором в этом параграфе говорилось. Внутренним фотоэлектрическим явлением называется возбуждение электрической проводимости в дурных проводниках (солях) при их освещении. Мы и это явление рассмотрим ниже.

Отметим, что по вопросу о фотоэлектрических явлениях появилось значительное число монографий и обзоров, в которых приведена литература этого вопроса. В конце этой главы они указаны.

**§ 2. Опытное подтверждение формулы Эйнштейна.** В виду краткости главы XV (том V), посвященной фотоэлектричеству, мы, кроме изложения новых достижений в этой области после 1914 г., добавим немногие детали, которые, если и были известны в 1914 г., но не представлялись в то время имеющими более или менее важное значение. Мы имеем формулу (1) A. Einstein'a

$$\epsilon = h\nu = \frac{1}{2} mv^2 + P_1 + P_2, \dots \dots \dots (3)$$

где  $P_1$ —работа отделения электрона от атома,  $P_2$ —работа вырывания электрона из поверхностного слоя вещества. Положим, что  $\epsilon_0 = h\nu_0$  есть кванта, при затрате которой может быть совершена только работа  $P_1 + P_2$ , так что получается  $v = 0$ ; тогда

$$\epsilon_0 = h\nu_0 = P_1 + P_2 \dots \dots \dots (3, a)$$

Вместо (3) можно написать

$$\epsilon = h\nu = \frac{1}{2} m v^2 + h\nu_0 \dots \dots \dots (3, b)$$

или

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_0 \dots \dots \dots (3, c)$$

Частота  $\nu_0$ , или соответствующая ей длина волны  $\lambda_0 = c : \nu_0$ , определяют так называемую «красную границу» лучей, способных вызвать фотоэлектрическое явление; лучи, для которых  $\lambda > \lambda_0$  ( $\nu < \nu_0$ ), действия не производят. Величина  $P_1$  в (3, а) зависит от той силы, с которой электрон связан с остальными частями атома. Понятно, что элементы оказываются тем более чувствительными, т.-е. отрывание электрона происходит в них тем легче, чем они более электроположительны, т.-е. чем левее они расположены в таблице Менделеева (гл. III), или чем меньше, по теории Бора, число электронов во внешнем слое. Наибольшую чувствительностью обладают поэтому щелочные металлы, во внешнем электронном слое которых находится только один электрон. Если в испытуемом веществе находятся свободные электроны, то работа  $P_1$  отпадает. Величина  $P_2$  сравнительно невелика. Она порядка 1—2 вольт, т.-е. порядка контактного потенциала (явление Вольта); к этому вопросу мы возвратимся ниже. Напомним, что слова « $P_2$  порядка 1—2 вольт» означают, что  $P_2$  равняется работе, произведенной электрическими силами, когда электрон проходит разность потенциалов 1—2 вольт.

Обратимся к лучам Рентгена, для которых  $\epsilon$  сравнительно громадная величина, соответствующая киловольтам, см. гл. VI, § 6, формула (24, а). Прилагая к ним формулу (3) и (3, а), мы, во всяком случае, можем пренебречь величиной  $P_2$ . Что же касается величины  $P_1$ , то ею также можно пренебречь, когда кванта рентгенового луча вырывает электрон из наружного слоя атома. Но этого нельзя сделать, когда электрон вырывается от одного из внутренних слоев  $K$ ,  $L$ ,  $M$  и т. д. атома. Формулы (3, b) и (3, c) остаются без изменения, но (3) и (3, а) принимают вид

$$\epsilon = h\nu = \frac{1}{2} m v^2 + P_1 \dots \dots \dots (3, d)$$

$$\epsilon_0 = h\nu_0 = P_1 \dots \dots \dots (3, e)$$

Работа  $P_1$  зависит от того, от которого из слоев  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ... электрон отрывается; соответствующие значения  $\nu_0$  мы обозначим теперь через  $\nu_K$ ,  $\nu_L$ ,  $\nu_M$  и т. д. Вместо (3, c) мы должны теперь написать

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} m v_K^2 &= h\nu - h\nu_K \\ \frac{1}{2} m v_L^2 &= h\nu - h\nu_L \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

и так далее.

Где  $v_K, v_L \dots$  обозначают различные скорости фотоэлектронов, вырываемых данными лучами  $h\nu$  из одного и того же вещества. М. de Broglie и R. Whiddington одновременно (1922) произвели весьма интересные исследования, показавшие, что фотоэлектроны, получаемые при действии жестких рентгеновых лучей, действительно обладают различными скоростями, удовлетворяющими равенствам (4). Дело в том, что величины  $h\nu_K, h\nu_L$  и т. д. равны работе переноса электрона из слоев  $K, L \dots$  до периферии атома; разности этих величин должны равняться хорошо известным нам разностям энергий различных уровней  $K, L$  и т. д. Напомним (гл. VI, § 6, III), что частоты  $\nu_K, \nu_L \dots$  соответствуют резким краям спектра поглощения рентгеновых лучей в данном веществе. М. de Broglie производил свои опыты следующим образом. Тело, на которое падали рентгеновы лучи, находилось в металлическом сосуде, из которого воздух выкачан, и который помещен между полюсами электромагнита. Фотоэлектроны движутся по всевозможным направлениям; особая щель вырезает из них узкий пучок, который под влиянием магнитного поля принимает форму цилиндрического слоя. Этот слой попадает на фотографическую пластинку, на которой он дает отпечаток. По положению отпечатка можно вычислить радиус  $R$  цилиндра; зная еще напряжение  $H$  магнитного поля, можно определить скорость  $v$  электронов по формуле

$$v^2 = \left(\frac{RHe}{m}\right)^2 \frac{1}{1 + \frac{1}{c^2} \left(\frac{RHe}{m}\right)^2}, \dots \dots \dots (5)$$

в которой  $e$ —заряд,  $m$ —масса электрона,  $c$ —скорость света;  $H$  и  $e$  выражены в электромагнитных единицах. Для энергии  $\eta$  электронов М. de Broglie берет выражение, которое дается принципом относительности:

$$\eta = mc^2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right\} = \frac{1}{2} mv^2 \left( 1 + \frac{3}{4} \beta^2 + \frac{5}{8} \beta^4 + \dots \right). \dots (5, a)$$

где  $\beta = \frac{v}{c}$ . Вместо (4) мы имеем теперь

$$\left. \begin{aligned} \eta_K &= h\nu - h\nu_K \\ \eta_L &= h\nu - h\nu_L \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5, b)$$

и так далее.

Таким образом опыт дает величины  $\eta_K, \eta_L \dots$ , если на фотографической пластинке обнаруживается ряд полос, которым соответствуют различные  $R$ , а следовательно и различные скорости  $v$  и энергии  $\eta$  фотоэлектронов. Так как частота  $\nu$  для возбуждающих лучей известна, то (5, b) дает величины  $\nu_K, \nu_L \dots$ , характерные для внутренних электронных слоев атомов исследованных элементов. Так как в слоях  $L, M \dots$  имеется ряд поверхностей уровня энергии, то можно ожидать, что получатся полосы, соответствующие этим уровням. Опыты вполне подтвердили эти ожидания. Получился ряд полос, хотя и не узких, но с довольно резким краем со стороны, соответствующей большим скоростям электронов. По положению этих полос вычисляются величины  $\nu_K, \nu_L \dots$ , которые действительно оказались близкими

к частотам, определяющим резкие края полос поглощения рентгеновых лучей в испытуемом элементе. Весьма любопытно, что изложенный метод принципиально дает возможность определить положение полос поглощения, а следовательно и уровней энергии при помощи монокроматических лучей Рентгена. Если покрыть данное вещество весьма тонким слоем другого, то получаются спектры скоростей, соответствующие обоим веществам. Заметим, что последнее наблюдал также Kang Fu Hu на пластинках Ag, покрытых тонким слоем Sn. M. de Broglie производил свои наблюдения над Cu, Sr, Mo, Rb, Ag, Sb, Sn, J, Ba и Yb. Действующими лучами он брал лучи K $\alpha$  и K $\beta$  радия. Усовершенствуя свой метод, он добился получения тонких линий на фотографической пластинке. Так, например, для Wo получились четыре линии —  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  группы K, при чем расстояние линий  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  было больше 1 м.м. Отсюда следует, что этот метод не хуже, а может-быть, и значительно лучше обычного метода измерения длин волн отражением от кристаллов. M. de Broglie указывает, что при последовательных превращениях энергии электронов в энергию лучистую, затем обратно в электронную, опять в лучистую и т. д., происходит деградация квант, т.-е. постепенное их уменьшение; он видит в этом аналогию со вторым началом термодинамики. Эту мысль затем подробно развил L. de Broglie. Позже M. de Broglie построил прибор, которым он исследовал фотоэлектроны Ag, Sn, Au и U. При скоростях электронов в 15 000 вольт, он мог заметить разницу в 130 вольт, а при скоростях в 45 000 вольт — разницу в 600 вольт. R. Whiddington производил по подобному же методу исследование скоростей фотоэлектронов Cu, Zn, Al, As, Sr, Mo, Wo и Bi, пользуясь чистыми металлами или их окислами. Результаты весьма сходны с теми, которые получил M. de Broglie. Описанные опыты установили, что жесткие рентгеновы лучи вырывают электроны не только из наружного слоя, но и из внутренних слоев K, L, M... атома. Приведенные нами формулы дают исчерпывающее, хотя и чисто формальное, описание механизма фотоэлектрических явлений.

Обращаемся к некоторым деталям, относящимся к этим явлениям. Целый ряд ученых показали, что температура тела не имеет непосредственного влияния на число и скорость фотоэлектронов. Сюда относятся опыты А. Г. Столетова (1889), Hallwachs'a (1896) и др.; последний не нашел существенного изменения при нагревании Pt от 20° до 600°. Позднейшие опыты дали противоречивые результаты, пока, наконец, не было установлено, что в пустоте действительно температура не влияет на фотоэлектрические явления. Наблюдавшееся влияние температуры объясняется второстепенными действиями на внешние факторы, которые, как мы увидим ниже, играют важную роль при возникновении фотоэлектрических явлений.

Лучистая энергия весьма неодинаково действует на различные вещества. Наиболее чувствительными оказываются, в нисходящем порядке, Al, Zn, Mg, Sn, Bi и т. д.; при этом порядок зависит от рода падающих лучей. Усло-

нием необходимым, но не достаточным, является поглощение лучей тем веществом, в котором возникают фотоэлектроны. Наблюдается это явление не только на металлах, но и на их соединениях, в особенности сернистых и галонидных. Такие соединения исследовал в особенности Dima (1913). R. Reiger (1905) исследовал непроводники электричества, действуя крайними ультрафиолетовыми лучами. Весьма чувствительным оказалось стекло, хотя и менее, чем уголь, сажа и Al; затем следуют по порядку эбонит, сургуч, слюда, колофоний и воск. P. Lenard и S. Saeland (1909) нашли, что фосфоресцирующие вещества также обнаруживают фотоэлектрическое явление. Повидимому и некоторые жидкости чувствительны. А. Г. Столетов (1888) нашел, что отрицательно заряженная поверхность раствора фуксина разряжается ультрафиолетовыми лучами: чистая вода не чувствительна. G. C. Schmidt (1898) и др. подтвердили наблюдения Столетова на различных растворах (фуксин, эозин и т. д.).

Возвратимся еще раз к нашей основной формуле (1). Мы видели, что при действии рентгеновых лучей можно пренебречь величиной  $P_2$ , т. е. работой вырывания электрона из поверхностного слоя испытуемого тела. Для лучей видимых и ультрафиолетовых такое пренебрежение невозможно; работа  $P_2$  всегда существует, между тем как мы имеем  $P_1 = 0$ , когда лучи действуют на свободные электроны. А. Einstein указал (1906) на связь между величиной  $P_2$  и контактным потенциалом (явление Вольта). Он полагает, что на поверхности тел существует скачок потенциала (двойной электрический слой, т. IV), который должен преодолеть электрон. Обозначив величину скачка для одного вещества через  $V$ , так что работа при проходе электрона через поверхность равна  $eV$ , Einstein полагает

$$eV = P_2 = h\nu_0 \dots \dots \dots (6)$$

где  $\nu_0$  одинаково с  $\nu_0$  в (3, a, b, c), если  $P_1 = 0$ , т. е. кванты  $h\nu$  действуют на свободные электроны. Для другого вещества мы имеем аналогично

$$eV' = P_2' = h\nu_0' \dots \dots \dots (6, a)$$

(6) и (6, a) дают:

$$e(V' - V) = P_2' - P_2 = h(\nu_0' - \nu_0) \dots \dots \dots (6, b)$$

Отсюда получается для контактной разности потенциалов

$$V' - V = \frac{1}{e}(P_2' - P_2) = \frac{h}{e}(\nu_0' - \nu_0) \dots \dots \dots (7)$$

Это и есть знаменитое равенство Einstein'a, для проверки которого было произведено большое число экспериментальных исследований. Оно связывает контактный потенциал с величиной  $P_2$  и с частотой  $\nu_0$ , соответствующей красному пределу действующих лучей. Из многих работ укажем некоторые. F. Kugler доказал, что действительно существует параллелизм между фотоэлектрической чувствительностью металла и его положением в ряду Вольта, при чем состояние поверхности в обоих явлениях играет приблизительно одинаковую роль. Дальней-

шие исследования производили P. Pringsheim (1919) и в особенности R. A. Millikan (1921). Последний сперва нашел, что формула (7) не приложима к щелочным металлам, но впоследствии он убедился в ошибочности этого результата, так что его работа служит полным подтверждением правильности формулы Einstein'a. A. E. Hennings и W. H. Kadesch доказали справедливость формулы (7) для металлов Mg, Al, Sn, Cu, Fe и Zn. R. A. Millikan указывает на необходимость допустить, что фотоэлектроны в металлах вполне свободны или весьма слабо связаны с атомами, или, наконец, что работа  $P_1$  для всех металлов одинаковая, что он считает весьма мало вероятным.

Обратимся к вопросу о красной границе, т.е. наибольшей длине волны  $\lambda_0$  или наименьшей частоте  $\nu_0$ , лучей, вызывающих в данном веществе фотоэлектрическое явление. Он находится в тесной связи с вопросом о роли газов, которые содержатся в данном веществе или у его поверхности; мы его рассмотрим ниже. Здесь мы ограничиваемся некоторыми результатами опытных исследований. Для многих металлов граница находится в ультрафиолетовой части спектра. Приводим некоторые числа:

Pt	W	CuO
Граница $\lambda_0 = 2800$	2300	2500 $\text{Å}$

R. Pohl и P. Pringsheim нашли, что для металла, свежее приготовленного путем перегонки в пустоте, граница быстро перемещается в течение нескольких часов. Так, для амальгамы кальция граница перемещается от 3500 до 6000  $\text{Å}$ , а для магния от 3500 до 5500  $\text{Å}$ . S. Taubes (1925) определила красную границу для ртути, наблюдая капельки в конденсаторе Millikan'a (гл. I). При освещении капельки ультрафиолетовыми лучами определенных длин волн, их электризация достигала некоторого максимального значения, при котором дальнейшее вылетание фотоэлектронов делалось невозможным. Это дало возможность вычислить скорость электронов, а затем по формуле Эйнштейна и красную границу. Она для ртути оказалась равной  $\lambda_0 = 3043 \pm 20 \text{Å}$ . Для щелочных металлов граница доходит, как уже было сказано, до красной и даже до инфракрасной части спектра.

Переходим к более детальному рассмотрению замечательной работы R. A. Millikan'a (1916), о которой уже было упомянуто в связи с проверкой формулы (7). Особенно важным представляется то, что Millikan'у удалось весьма точно определить численное значение постоянной  $h$  Планка на основании фотоэлектрических измерений. Его работа основана на следующих соображениях. В формуле (3)

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - P_1 - P_2 \dots \dots \dots (8)$$

$v$  есть максимальная скорость электронов при освещении лучами частоты  $\nu$ . Далеко не все электроны обладают этой теоретической скоростью, так как разные причины могут ее уменьшать, в особенности, когда электроны вырываются из атомов, лежащих на некоторой глубине под поверх-

ностью тела. С. Ramsauer отрицал, на основании своих опытов, существование максимальной скорости, что, однако, и было опровергнуто опытами R. A. Millikan'a. Обозначим через  $V$  потенциал, соответствующий скорости  $v$ , так что можно написать

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve = h\nu - P_1 - P_2 \dots \dots \dots (8, a)$$

Прибор, которым пользовался Millikan, и который он называет складом (shop) приборов в пустоте, изображен на рис. 7. Он состоит из стекла, и из него выкачан воздух. Millikan исследовал литий, натрий и калий. Из этих металлов приготовлены цилиндры, которые наса-

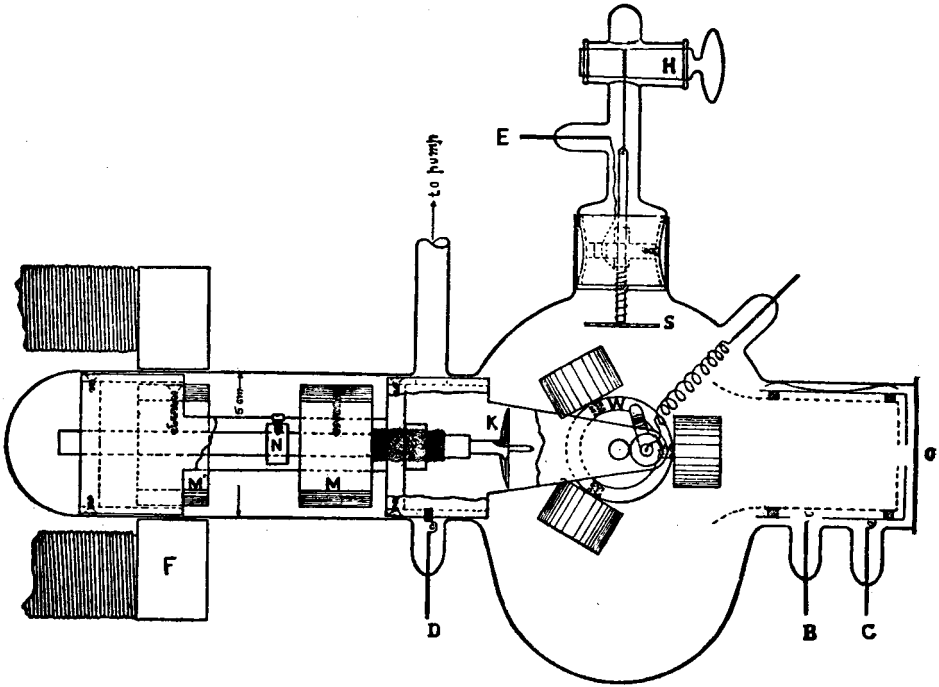


Рис. 7.

жены на окружность вращающейся круглой пластинки  $W$ , ось которой перпендикулярна к плоскости чертежа. Вращение пластинки  $W$  вызывалось действием внешних магнитов; оно давало возможность устанавливать любой из трех цилиндров так, чтобы основание его приходилось против отверстия  $O$  или с противоположной стороны против ножа  $K$ , служащего для соскабливания поверхностного слоя цилиндра, т.-е. для образования свежей его поверхности. Возбуждая внешний электромагнит  $F$  и двигая его по направлению направо, можно было перемещать в том же направлении железную часть  $M$ , а с нею и нож  $K$ , насколько это позволяет неподвижный упор  $N$ , при чем выступ в середине ножа  $K$  попадает в углубление цилиндра. Затем передвигают невозбужденный электромагнит  $F$  до железной части  $M$ , вновь его возбуждают и вращают вокруг оси левой части прибора. При этом нож, касающийся поверхности цилиндра, также начинает вращаться. Благодаря

винтовой нарезке, которая на рисунке изображена неясно (повидимому, между двумя черными частями), нож получает при вращении также некоторое поступательное движение направо, что и дает ему возможность снять с основания цилиндра некоторый слой. Обрезки металла падают в углубление, находящееся под центральной частью прибора; они поглощают следы кислорода, которые могли остаться внутри прибора после выкачивания воздуха через трубку, которая видна на рисунке. Когда произведено срезание слоя металла, отодвигают электромагнит *F* налево и таким образом возвращают нож *K* на прежнее место. Вращая пластинку *W*, можно установить только-что обработанный цилиндр так, что свежая его поверхность окажется обращенной направо, т.е. к отверстию *O*. С правой стороны прибора находится фарадеевский цилиндр, от которого провода *B* и *C* ведут к электрометру, измеряющему заряд этого цилиндра. На дне последнего находится отверстие *O*, через которое проходят лучи, вызывающие фотоэлектроны на поверхности *Li*, *Na* или *K*. С правой стороны прибор закрыт кварцевой пластинкой. Источником света служила ртутная дуговая лампа, лучи которой проходили через монохроматор Hilger'a, дающий возможность направить в прибор монохроматические лучи, соответствующие определенной спектральной линии ртути. Эти лучи, падая нормально на поверхность испытуемого металла, вызывают фотоэлектроны, направляющиеся к фарадеевскому цилиндру, заряд которого, накопившийся за определенное время (обыкновенно 30 сек.), измерялся электрометром.

Чтобы найти потенциал *V*, определяющий максимальную скорость *v*, см. (8, а), Millikan доводил испытуемый металл до такого потенциала, при котором все фотоэлектроны возвращаются к этому металлу (радиатору). Это делалось при помощи проволоки, проведенной к пластинке *W* (см. рисунок). Можно было думать, что этот потенциал и равен искомому *V*. Но это неверно. Между радиатором и металлом (сетка) фарадеевского цилиндра действует контактная разность потенциалов, которая гонит электроны обратно к радиатору; мы ее обозначим через *K*, а потенциал, до которого надо зарядить радиатор, чтобы электрометр не обнаруживал заряда, через *V*<sub>0</sub>. Тогда имеем

$$V = V_0 + K \dots \dots \dots (8, б)$$

Оказалось, что *V*<sub>0</sub> во многих случаях величина отрицательная, т.е. что *K* > *V*. Только при наиболее малых длинах волн действующих лучей (большие  $\varepsilon = h\nu$ ), когда *v*, а следовательно и *V*, особенно велико, см. (8, а), получалось положительное *V*<sub>0</sub>. Заметим, что сетка состояла из окисленной меди; окись же меди дает отрицательный контактный потенциал с *Li*, *Na* и *K*. Если подставить (8, б) в (8, а), мы получаем

$$\frac{1}{2} mv^2 = V_0 e + Ke = h\nu - P_1 - P_2 \dots \dots \dots (8, в)$$

Для определения величины *V*<sub>0</sub> Millikan пользовался следующим графическим способом. Он измерял заряд, накапливающийся на электрометре после 30 сек. освещения при различных потенциалах испытуемого металла

(Na или Li, опыты с K не удались). На рис. 8 показаны результаты для натрия, при чем нижняя часть есть продолжение верхней. Даны шесть кривых, полученных при освещении монохроматическими лучами, длины волн которых, от 2535 до 5461 А, указаны на рисунке. Абсциссы предста-

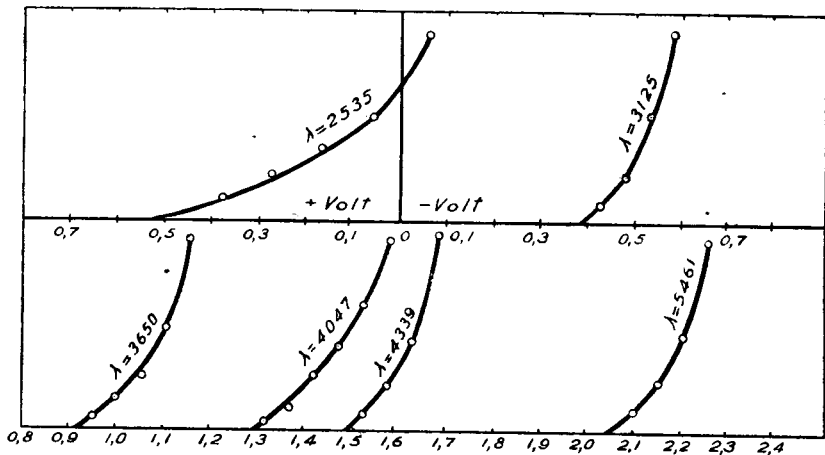


Рис. 8.

вляют заряд натриевого цилиндра в вольтах, которые уменьшаются слева направо, начиная с + 0,6 вольта до — 2,4 вольта; ноль находится посреди верхней части. Ординаты равны заряду электрметра после 30 сек. освещения. Чем меньше потенциал натрия, тем больше заряд электрметра. Про-

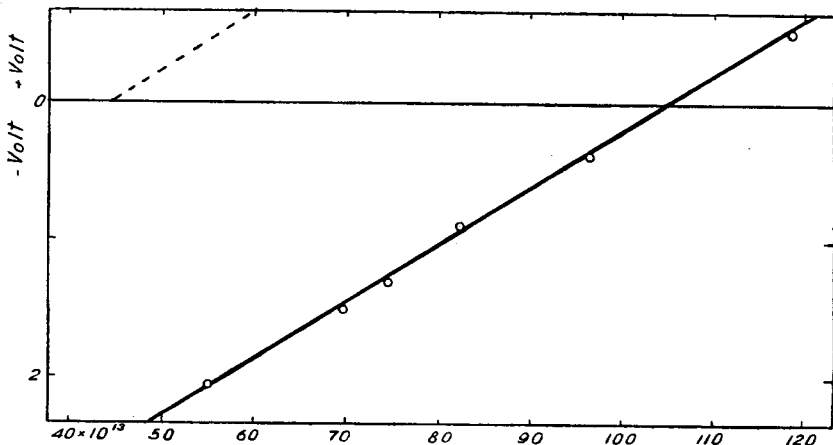


Рис. 9.

должая кривые до пересечения с осью абсцисс, Millikan находит искомые максимальные потенциалы  $V_0$  натрия, при которых наиболее быстрые фото-электроны не достигают фарадеевского цилиндра. Согласно формуле (8, с) величины  $V_0$  должны составлять линейную функцию частоты  $\nu$  освещающих лучей, при чем тангенс угла между прямой и осью абсцисс должен равняться  $h : e$ . Приняв для  $e$  величину, им же найденную ( $e = 4,77 \cdot 10^{-10}$ ,

см. гл. I), Millikan мог определить численное значение постоянной  $h$  Планка. На рис. 8 абсциссы суть частоты  $\nu$  действующих лучей (помноженные на  $10^{-13}$ ), абсциссы — потенциалы  $V_0$ , взятые из рис. 7. Шесть наблюдаемых точек действительно расположены по одной прямой линии, наклон которой дает величину  $h:e$ , а затем и  $h = 6,56 \cdot 10^{-27}$ , число, поразительно совпадающее с результатами измерений, произведенных по другим способам. Подобные же результаты были получены при опытах с литием. Заметим, что после Millikan'a подобные же измерения производили А. Е. Hennings и W. H. Kadesch над Mg и Al, а также P. E. Sabine над Cu, Zn и Cd, так что величина  $h$  была определена фотоэлектрическим способом при помощи 7 различных металлов.

R. A. Millikan определил также и красную границу  $\nu_0$  фоточувствительности натрия и лития; при  $\nu = \nu_0$  имеем  $v = 0$ , так что  $h\nu_0 = P_1 + P_2$  и (8, с) можно написать в виде, см. (8, b),

$$V = V_0 + K = \frac{h}{e} (\nu - \nu_0) \dots \dots \dots (8, d)$$

Millikan измерил контактный потенциал  $K$  между металлом (Na и Li) и фарадеевским цилиндром (окись меди) на том же приборе, изображенном на рис. (8). Для этого служила часть прибора, в которой пластинка  $S$  сделана из такой же сетки, как и фарадеевский цилиндр. Исследуемый металл поворачивается так, что основание цилиндра приходится против пластинки  $S$ , которая при помощи приспособления  $H$  может быть приподнята или опущена. Впоследствии эта часть прибора была изменена так, что перемещение  $S$  могло быть вызвано действием внешнего магнита. Контактный потенциал  $K$  определялся по способу Кельвина по величине приложенного к  $S$  потенциала (при помощи проволоки  $E$ ), при котором изменение расстояния между  $S$  и металлом не сопровождалось отклонением электрометра, соединенного с  $W$ . Зная  $K$  и  $V_0$ , мы находим  $V$ . Зависимость  $V$  от  $\nu$  мы получаем, если на рис. 8 поднять прямую  $V_0 = f(\nu)$  на величину  $K$ . В верхней части рис. 8 изображена пунктиром часть прямой  $V = f(\nu) + K$ . Та точка, в которой она пересекает линию  $V = 0$ , определяет искомую частоту  $\nu_0$ , ибо при  $v = 0$  имеем  $V = 0$  и  $\nu = \nu_0$ . Для натрия (рис. 8) оказалось  $\nu_0 = 43,7 \cdot 10^{13}$  ( $\lambda = 68 \mu$ ), для лития  $\nu_0 = 57,0 \cdot 10^{13}$ .

Положим, что (8, d) относится к одному металлу, а равенство

$$V' = V_0' + K' = \frac{h}{e} (\nu - \nu_0) \dots \dots \dots (8, e)$$

к другому. Тогда мы имеем

$$K' - K = \frac{h}{e} (\nu_0 - \nu_0') - (V_0 - V_0') \dots \dots \dots (9)$$

Эту формулу Millikan также нашел вполне точной. Для контактной разности натрий — окись меди ( $V_0' = 0$ ) формула (9) дает 2,54 вольта, между тем как измерение дало 2,51 вольта. Для лития и окиси меди вычислено 1,526 вольта, найдено 1,52 вольта. Из всего изложенного явствует,

что замечательная работа R. A. Millikan'a служит блестящим подтверждением основной формулы (3) A. Einstein'a, а тем самым и квантовой теории фотоэлектрических явлений.

**§ 3. Роль газов в фотоэлектрических явлениях.** Мы совершенно не останавливаемся на бесчисленных экспериментальных работах, которые были произведены, чтобы обнаружить зависимость числа и начальной скорости фотоэлектронов, вылетающих в единицу времени из единицы поверхности освещенного тела, от длины волны и от энергии падающих, вернее говоря, поглощенных лучей; далее, зависимость числа электронов от направления, в котором они вылетают, и еще целый ряд других вопросов, весьма подробно изложенных в тех обзорах, которые указаны в литературе к § 1. Мы обращаемся к ряду вопросов, по которым особенно в последнее время были произведены интересные работы. Сюда относится вопрос о роли, которую в фотоэлектрических явлениях играют состояние поверхности освещаемого тела и, в особенности, те газы, с которыми эта поверхность соприкасается или которые окклюдированы в самом теле.

Почти одновременно с открытием фотоэлектрических явлений было замечено, что чувствительность данной поверхности с течением времени меняется и притом обычно падает. Это относится особенно к «свежим» поверхностям, т.-е. к таким, которые только-что были получены соскабливанием поверхностного слоя или полировкой. Уже А. Г. Столетов говорит об этом явлении, которое называется «утомлением»; оно было затем изучено весьма многими учеными при разнообразных условиях. Были предложены разного рода гипотезы для объяснения утомления, как-то окисление или иное химическое изменение поверхности, образование двойных электрических слоев, непосредственное влияние возбуждающих лучей и др. W. Hallwachs (1904) первый более точно выяснил условия возникновения утомления и доказал неправильность только-что упомянутых объяснений. Его опыты, прежде всего, показали, что утомление скорее наступает в больших сосудах, чем в малых, и вызывается веществами, находящимися в газе, окружающем испытуемое тело. Слабо действуют водяные пары, сильнее  $\text{NH}_3$  и особенно сильно озон. Он полагает, что главную роль играет задержка электронов в слое газа, прилегающего к поверхности тела (адсорпция, т. I), а также в газе, поглощенном (окклюдированном) самим телом. При низких давлениях окружающего газа явление утомления уменьшается; в водороде оно протекает так, как в воздухе. Hallwachs исследовал, прежде всего, Cu, Pt и Zn, при чем оказалось, что явление утомления наиболее резко выражается в Zn, особенно в присутствии паров воды, при чем у поверхности цинка образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На открытом воздухе утомление происходит отчетливее и сильнее, чем внутри закрытого сосуда, при чем CuO обнаруживает это явление слабее, чем Cu. Исследуя влияние различных составных частей воздуха, Hallwachs приходит к заключению, что утомление вызывается озоном, который разлагается окисью меди, и следы которого всегда находятся в воздухе; под его влиянием образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$  у поверхности тела. Если перенести тело из свободного воздуха в замкнутый сосуд,

из которого быстро выкачать воздух и затем впустить в него сухой воздух или водород, то фотоэлектрическое явление значительно усиливается, как показал E. Ullmann (1910). Влияние паров различных веществ изучал G. Raesch (1914), при чем было обращено особое внимание на связь этого влияния с диэлектрической постоянной  $D$  веществ. Исследованы были пары воды, метилового спирта, ацетона, хлороформа и бензола, при чем оказалось, что при большом  $D$  фотоэлектрическое явление усиливается. Затем Raesch брал  $\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (метиловый эфир) и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; оказалось, что фотоэлектрическое явление происходит в  $\text{NH}_3$  [почти в пять раз интенсивнее, чем в воздухе; в эфире — 2,5 раз, в этилене — 1,8 раз. Эти три вещества обладают особенно большим  $D$ .

Весьма интересные исследования производили R. Pohl и P. Pringsheim (1912, 1913), а также S. Wernig. Они относятся не столько к специальному явлению утомления, сколько вообще к влиянию газов на фотоэлектрические явления. Pohl и Pringsheim исследовали тонкие слои Al и Mg, осажденные в пустоте ( $< 10^{-3}$  мм) на охлажденной платиновой пластинке. Тотчас после приготовления слоя, фотоэлектрическое действие началось только у  $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ ; оно возрастало с уменьшением  $\lambda$ , оставаясь довольно слабым. С течением времени действие распространилось в сторону возрастающих  $\lambda$ , при чем в ультрафиолетовой части обнаруживался максимум действия около  $\lambda = 2540 \text{ \AA}$  для Al и  $\lambda = 2460 \text{ \AA}$  для Mg. Через 24 часа действие доходило до желто-зеленой части спектра ( $0,6 \mu = 6000 \text{ \AA}$ ), а в некоторых случаях даже до  $0,7 \mu$  у Al и до  $1,8 \mu$  (инфракрасные лучи) для Mg. На Al действовали лучи, прошедшие через черный раствор J в  $\text{CS}_2$ , а на Mg — через пластинку эбонита  $0,4$  мм толщины. Лучи падали под углом в  $60^\circ$ . Достигнув максимума, чувствительность оставалась неизменной в течение нескольких дней, после чего она начинала уменьшаться; действие постепенно уходило в ультрафиолетовую часть спектра, максимум делался менее заметным. Если при наибольшей чувствительности впустить воздух при нормальном давлении, то фот.-эл. явление сперва совершенно исчезает, но со временем вновь является, хотя и с меньшею интенсивностью, при чем и максимум вновь появляется.

В новой работе R. Pohl и P. Pringsheim (1913) изучали влияние газов  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{J}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  на K и Na, помещенные сперва в пустоту. Если впустить  $\text{O}_2$  или воздух (давление  $0,1$  мм), то поверхность металла делается темно-синей и даже черной; если затем выкачать газ, то фот.-эл. чувствительность оказывается увеличенной в 50 раз, а максимум для K перемещенным от  $4360$  до  $4050 \text{ \AA}$ . При продолжительном нагревании исчезает поверхностный, окрашенный слой, при чем восстанавливается прежняя степень чувствительности. Подобные же явления обнаруживают J и  $\text{CS}_2$ . Вышеописанные опыты с Al и Mg те же наблюдатели повторили с амальгамой кадмия. При свежей поверхности фот.-эл. действие прекращается уже при  $3500 \text{ \AA}$ , но затем оно распространяется, доходя до инфракрасных лучей. Для Ca наблюдалось подобное же явление: первоначальная граница у  $4050 \text{ \AA}$  постепенно перемещалась до инфракрасной части спектра.

S. Wernner (1913) исследовал металлические слои, полученные катодным распылением; он также обнаружил сложное влияние газов на фот.-эл. явления. Wiedmann и Hallwachs нашли, что многократная перегонка К в пустоте понижает фот.-эл. до 100 и даже 125 раз и вполне уничтожает тот селективный эффект, который уже был упомянут в т. V, и к которому мы возвратимся ниже. Pohl и Pringsheim (1914) отчасти оспаривают этот результат, с которым не согласуются и опыты Dushman'a (1914), который находит, что многократная перегонка даже увеличивает фотоэлектрический эффект.

Сопоставляя все вышесказанное, мы можем сказать, что около 1914 г. вопрос о влиянии газов на фотоэлектрические явления далеко еще не был выяснен. В наличии такого влияния нельзя было сомневаться, но какую роль играют в отдельности газы адсорбированный и окклюдированный, оставалось неизвестным; можно было только сказать, что их влияние совершенно различное. Адсорбированный газовый слой задерживает фотоэлектроны, и он, вероятно, является главной причиной того явления, которое мы выше назвали фотоэлектрическим утомлением. От приставшего газового слоя можно более или менее избавиться, чтобы сосредоточить внимание на выяснении роли поглощенных газов. В этом направлении и производились исследования за последние десять лет, при чем все более и более выяснялась роль окклюдированного газа не только при фотоэлектрических, но и при другого рода электрических разрядах. Так, A. Janitski (1922) нашел, что если катод в рентгеновой трубке сделать из металла, в высокой степени освобожденного от окклюдированного газа, то разряд начинается лишь при ненормально высоких потенциалах. С другой стороны, H. Stücklen исследовал зависимость минимального искрового потенциала от степени просушки поверхности металла. Оказалось, что этот потенциал сперва быстро уменьшается (в 40 минут от 370 до 290 вольт), а затем при дальнейшей просушке (до 25 часов) вновь возрастает.

W. Hallwachs (1920) и его ученики M. Senda и N. Simon (1921), а также R. Suhrmann (1922) продолжали работать в прежнем направлении. W. Hallwachs полагает, что металл и газ образуют химическое соединение, присутствие которого необходимо для возникновения фотоэлектрического явления. Присутствие газа внутри металла ослабляет связь между электронами и атомами и тем уменьшает работу отрывания электрона от атома, вследствие чего граница  $\lambda_0$  действующих лучей перемещается в сторону красного конца спектра. Новые опыты W. Hallwachs'a и его учеников производились над платиновой пластинкой, которая накаливалась электрическим током внутри стеклянного, с внутренней стороны посеребренного шара. Для контроля находилась в том же шаре вторая Pt пластинка, которая не нагревалась. Оказалось, что первое накаливание увеличивает чувствительность платины, что объясняется удалением наружного газового слоя; длина волны  $\lambda_0$  перемещается от 2650 до 3000 Å, а затем опять возвращается к 2760 Å. В то же время эффект для кратчайшего наблюдаемого  $\lambda = 2210 \text{ Å}$  сперва увеличивается в 2,3 раза, а затем

уменьшается в 10 раз. Подобные же результаты нашли R. I. Piersol для Pt, Ni и других металлов и L. A. Welo. Все эти опыты, повидимому, бесспорно установили, что поглощенный газ играет большую, а, может-быть, и главную роль в фотоэлектрических явлениях. Открытым остается вопрос о роде действующего газа. Можно думать, что во многих случаях мы имеем дело с водородом, который хорошо поглощается различными металлами, в особенности щелочными (до 100 объемов), отличающимися исключительно высокой чувствительностью. Однако некоторые металлы поглощают в значительной степени и другие газы, например, серебро — кислород. L. A. Welo старался спектроскопически определить газы, выделяющиеся при прокаливании металла; он придает особое значение окиси углерода. Однако, F. Krüger и E. Taeger нашли, что именно присутствие CO сильно понижает чувствительность металлов, как и ряд других веществ, которые играют роль «катализаторов-отравителей». К последним относится еще  $\text{SH}_2$  и HCN. K. Krüger и E. Ehmer (1923) исследовали сплавы серебра и палладия, для которых поглощение водорода зависит от процентного содержания составных частей; оно имеет максимум при 40% Ag и вполне исчезает при 70% Ag. Названные ученые приготовили сплавы, в которых содержание серебра равнялось 0, 10, 20, 30 и т. д. процентам. Они подвергали эти сплавы действию лучей ртутной дуги (без спектрального разложения). Оказалось, что и фотоэлектрическое действие имеет ясно выраженный максимум при содержании 40% Ag. Таким образом доказано, что для сплава Ag + Pd это действие тесно связано с количеством окклюдированного водорода. F. G. Tucker (1923) повторил опыты R. Suhmann'a с платиной и вполне подтвердил его результаты. Он избегал в своем приборе (шар из стекла Pyrex) всякие замазки, так что его можно было нагреть до 450°, а платиновую полоску до 1500°. Источником служила ртутная лампа, лучи которой спектрально разлагались, при чем интенсивность каждой линии измерялась термоэлектрическим способом. Фотоэлектрическая чувствительность свежей Pt была весьма незначительна, но она сильно увеличивалась при продолжительном нагревании до красного каления, при чем граница чувствительности оказалась при  $\lambda_0 = 2700 \text{ \AA}$ . Нагревание до желтого каления сильно понижало чувствительность, но граница переходила к  $\lambda_0 = 2475 \text{ \AA}$ . При прекращении нагревания чувствительность вновь повышалась вследствие поглощения газа, особенно если при этом весь сосуд нагревался до 200°. R. Dimpelmann и W. Hein (1924) исследовали в пустоте тонкие пластинки Fe, Pt и Pd, одна сторона которых подвергалась соскабливанию. Когда на другой стороне электролитически выделяли  $\text{H}_2$  или  $\text{O}_2$ , то фот.-эл. эффект сильно увеличивался, немедленно опять уменьшаясь, когда выделение газа было прекращено. Для Cu, которая мало поглощает газы, влияние выделения газа почти незаметно. Химически выделенный газ влияет совершенно так, как полученный электролизом.

Вопросу о влиянии газа посвящена еще работа Неггманн'a (1925), который также исследовал платину и притом, параллельно с фотоэлектрическим эффектом, также и электропроводность в зависимости от содержания

газа. Он находит, что по мере уменьшения количества окклюдированного газа уменьшается фотоэлектрический эффект и уменьшается электропроводность. Это вполне согласно с представлением, что присутствие газа увеличивает число свободных электронов в металле, вероятно вследствие ослабления их связи с атомным ядром. Накаливание платины в кислороде мало влияет на фот.-эл. эффект, но уменьшает электропроводность; дальнейшее накаливание в пустоте уменьшает фот.-эл. эффект, а также электропроводность. Искусственное увеличение количества окклюдированного водорода сильно увеличивает фот.-эл. эффект и электропроводность. В новой работе (1925) W. Suhmann исследовал Pt, Au и Ag. Для всех трех металлов обнаружилось влияние газового слоя у поверхности, между тем как влияние поглощенного газа сказалось резко только у Pt и Au, у второго слабее, чем у первого, у обоих, повидимому, главную роль играет водород. Поглощенный кислород не влияет на чувствительность серебра. В статье K. Hergmann'a указан еще ряд работ других ученых, но мы на этих работах не останавливаемся. Заметим только, что и в настоящее время не все ученые согласны с мнением, что окклюдированный газ играет ту роль, которую ему приписывает W. Hallwachs и его ученики, к которым принадлежит и K. Hergmann. Мы к этому вопросу еще возвратимся.

**§ 4. Селективный фотоэлектрический эффект.** В т. V, гл. XV уже было сказано о селективном эффекте, который открыли R. Pohl и P. Pringsheim (1910), и об его значении. Там же приведена литература до начала 1914 г. Напомним вкратце то, что было сказано в т. V. J. Elster и H. Geitel открыли, что щелочные металлы отличаются несравненно большею фотоэлектрической чувствительностью, чем все другие вещества: для них граница  $\lambda_0$  находится в инфракрасной части спектра, когда их подвергать электрическим разрядам в разряженном водороде. При этом чувствительность, и количественно поразительно велика: свет самого маленького газового пламени давал на расстоянии 10 метров вполне измеримый эффект. При этом достаточно весьма малого времени для появления эффекта; Elster и Geitel нашли, что это время меньше 0,0002 сек.; впоследствии было найдено, что оно еще гораздо меньше. При нормальном (в отличие от селективного) фот.-эл. эффекте величина последнего непрерывно увеличивается при уменьшении длины волны  $\lambda$  действующих лучей. Селективный же эффект заключается в том, что около некоторой определенной длины волны  $\lambda_s$  испускание электронов чрезвычайно усиливается, достигает максимума, затем уменьшается и, наконец, вновь нормально растет. Максимум может превышать нормальный эффект в сотни раз. Весьма важно, что селективный эффект вызывается исключительно только нормальной к поверхности тела слагаемой электрического вектора падающих лучей; напомним, что в луче, поляризованном в плоскости падения, электрический вектор перпендикулярен к этой плоскости, т.-е. совпадает с направлением колебаний по теории Fresnel'a (т. II). Поэтому луч, нормальный к поверхности тела, не вызывает

селективного эффекта, равно как и луч, поляризованный в плоскости падения, так как в обоих случаях электрический вектор параллелен поверхности тела. Согласно первым наблюдениям Pohl'a и Pringsheim'a, максимум селективного эффекта находится у следующих длин волн  $\lambda_s$ .

$$\left. \begin{array}{cccc} \text{Rb} & \text{K} & \text{Na} & \text{Li} \\ \lambda_s = 4900 & 4400 & 3400 & 2800 \text{ \AA.} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

F. A. Lindemann предположил, что фотоэлектроны, вырываемые при селективном процессе, внутриатомного происхождения, и что частота колебаний  $c:\lambda_s$  ( $c$  — скорость света) равна числу оборотов электронов. Отсюда он вывел формулу (т. V, гл. XV)

$$\lambda_s = 65,3 \sqrt{\frac{a}{n}}, \dots \dots \dots (10, a)$$

где  $a$  — атомный объем,  $n$  — валентность данного вещества. Для Rb и K эта формула дает хорошее согласие с числами (10), но, например, для Li она дает  $\lambda_s = 2250 \text{ \AA}$ . Напомнив сказанное в т. V, перейдем к некоторым деталям и к изложению работ, появившихся за время от 1914 г.

Уже Elster и Geitel (1894—1897) заметили влияние угла падения и поляризации лучей на фот.-эл. эффект у щелочных металлов. Они пользовались синими лучами и работали со сплавом K и Na, для которого Drude определил оптические постоянные, так что они могли для каждого случая вычислить количество поглощенной световой энергии, от которой, понятно, только и мог зависеть фот.-эл. эффект. Последний измерялся, как всегда (т. V), количеством электричества, которое испускалось в единицу времени поверхностью освещенного вещества. Оказалось, что, при равных количествах поглощенной энергии, фот.-эл. эффект в 30 раз больше, когда электрический вектор перпендикулярен к поверхности сплава, чем когда он ей параллелен. Для амальгамированного Zn и для Hg они нашли независимость эффекта от угла падения и от поляризации лучей. Впоследствии Elster и Geitel (1909) производили наблюдения в достижимой в то время пустоте (прежние опыты при 0,3 мм H<sub>2</sub>); тот же сплав давал при угле падения в 60° (лампа Нернста) те же, раньше найденные результаты. Оказалось, что различные препараты дают неодинаковые и с течением времени меняющиеся результаты. В общем, прежние результаты подтвердились, но отношение двух вышеупомянутых эффектов доходило до 50.

I. Braun (1906) исследовал щелочные металлы, пользуясь монохроматическими источниками и измеряя энергии падающих (а не поглощенных) лучей. Он нашел максимум фот.-эл. действия для K при 4400, для Rb и Cs при 5100 Å. R. Pohl (1909) подробно исследовал влияние угла падения и поляризации лучей для Pt, Cu и Hg и нашел, что если фот.-эл. эффект сравнивать с количеством поглощенной энергии, то такое влияние не обнаруживается.

С 1910 г. начинаются работы R. Pohl'я и P. Pringsheim'a которым и следует приписать открытие селективного эффекта. Они прежде всего показали, что, при данном угле падения и данной поляризации лучей, наблюдаемый эффект, отнесенный, конечно, к равным количествам поглощенной энергии, является как бы наложением двух эффектов, нормального и селективного. Из них первый непрерывно растет с уменьшением длины волны  $\lambda$ , а второй, имеющий резонансный характер, сосредоточен около определенной длины волны  $\lambda_0$ . О зависимости величины селективного эффекта от нормальной слагаемой электрического вектора луча уже было сказано. Пусть  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$  суть эффекты в случае, когда электрический вектор  $\perp$  или  $\parallel$  плоскости падения. В опытах Pohl'я и Pringsheim'a отношение  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  доходило до 300; числа относятся к кажущемуся эффекту, т.е. к одинаковым количествам падающей световой энергии. В 1912 г. названные ученые нашли, что в дистиллированных в пустоте Al и Mg, примерно через час после их приготовления, появляется максимум около 2460 Å. Далее они нашли максимум эффекта у Ba (1911 г.). Амаalgамы K перестают обнаруживать селективный эффект (около 4400 Å), когда они содержат 57% Hg. Зато при еще меньшем содержании K появляется другой максимум около 3800 Å.

В дальнейшей работе Pohl и Pringsheim (1913) повторили свои опыты над Na, K, а также окрашенными (см. ниже) K и Na, при чем эффект относился к равным поглощенным количествам лучистой энергии. Оказалось, что при этом селективный эффект еще резче выступает, а нормальный в той же области мало заметен. При 2300 Å эффект для окрашенного K почти незаметен; около 3200 Å он начинает резко увеличиваться, достигает максимума при 4400 Å и вновь быстро падает, делаясь весьма малым при 5400 Å. Наконец, те же ученые (1913) изучали влияние газов на K и Na, при чем вновь подтвердилась тесная зависимость фот.-эл. эффекта от окклюдированных газов.

Работы всех выше названных ученых, а также многих других, показали, что фотоэлектрический эффект на данном веществе в высокой степени зависит от способа приготовления этого вещества, от разного рода воздействий, которым он подвергался, от времени и т. д. Elster и Geitel (1913) открыли способ приготовления чрезвычайно чувствительного и постоянного прибора, в котором фото-эл. эффект происходит на поверхности калия, который сперва перегоняется в пустоте, а затем в водороде при давлении около  $\frac{1}{3}$  атмосферы. При этом образуется белое вещество, не чувствительное к свету; оно представляет гидрид калия. Затем водород выкачивается, и белое вещество подвергается действию катодных лучей (т. V), при чем поверхность белого гидрида принимает синевато-фиолетовую окраску, и происходит выделение некоторого количества водорода. Те же манипуляции дают на Na буро-желтоватую, на Rb слабую голубовато-фиолетовую, на Cs зеленоватую окраску. Те же окраски получаются, если, не перегоняя металла вторично, пропустить электрический разряд через прибор, содержа-

щий водород. При замене этого газа азотом, гелием или аргоном, не получается окрашенного слоя, который, вероятно, состоит из коллоидального раствора металла в его гидриде. Окрашенные одним из указанных двух способов щелочные металлы обладают замечательной чувствительностью.

К. Т. Compton и О. W. Richardson (1913) нашли для Al максимум чувствительности приблизительно при том же  $\lambda$ , как Pohl и Pringsheim, но для Na два максимума, один—при 3600, другой—при 2270 Å; из них первый совпадает с тем, который нашли Pohl и Pringsheim. Для Cs нашелся максимум при 2500 Å, который раньше найти не удавалось.

Влияние газа на селективный эффект изучали также G. Wiedmann (1914, 1915) и R. A. Millikan и W. H. Souder. Из них первый находит, что селективный эффект совершенно исчезает, если металл вполне обезгазить; последние полагают, что газы влияют только на эффекты в области больших длин волн. Позднейшие опыты G. Wiedmann'a, описанные в его обзоре (1922, литер. к § 1), показали, однако, что удаление окклюдированного газа из K уменьшает селективный эффект (при 4360 Å) в сто и больше раз. Если затем впустить в прибор кислород, то появляется новый максимум при 3130 Å. Первый максимум (4360 Å) он приписывает присутствию водорода.

R. Pohl нашел (1915) селективный эффект у Ba около  $\lambda = 3800$  Å; следы такого эффекта он обнаружил также у Ca. F. Gross (1921) тщательно исследовал тонкие слои Au, Cu, Ag и Pt, полученные путем катодного распыления (в  $H_2$  при 0,5 мм давления), надеясь найти селективный эффект в этих металлах, чувствительность которых вообще обнаруживается только в ультрафиолетовых лучах. Наблюдения производились в крайней пустоте с поляризованными лучами 2537, 2650 и 2410 Å. Оказалось, что для Au и Cu отношение  $E_{\parallel} : E_{\perp}$  растет с уменьшением длины волны, откуда Gross и заключает о существовании селективного эффекта у этих двух металлов; Ag и Pt не дали ясных результатов. При доступе воздуха явление исчезает у Au и Cu. Mabel Frehafer (1920) исследовала отражение и поглощение поляризованных лучей от K и Na. Оказалось, что для отраженных лучей отношение  $r_{\parallel} : r_{\perp}$  имеет резкий максимум около 3700 Å, т.-е. недалеко от места наибольшего селективного эффекта. Для K отношение  $r_{\parallel} : r_{\perp}$  имеет максимум около 3600 Å, что вовсе не соответствует наибольшему селективному эффекту (4400 Å). H. E. Ives (1924) исследовал тонкие слои K, Na, Rb и Cs, осажденные на полированных поверхностях Au, Ag, Pt, угля, W, Ni и Ta. Толщину слоев можно было менять в широких пределах, нагревая эти слои, при чем металл взгонялся и осаждался на охлажденных стенках сосуда или, наоборот, перегонкой от нагретых стенок к охлажденным пластинкам, на которых слои находились. Фотоэлектрические явления вызывались поляризованными лучами от 3800 до 5800 Å вольфрамовой лампы, для которой распределение энергии в спектре было известно. Для самых тонких слоев отноше-

ние  $E \parallel : E \perp$  не превышает 2 или 3, что соответствует поглощаемости лучей. С уменьшением длины волны,  $E \parallel$  и  $E \perp$  непрерывно и нормально растут. С увеличением толщины слоя, граница чувствительности перемещается в сторону длинных волн до красной и даже инфракрасной части спектра. При дальнейшем увеличении толщины слоя,  $E \perp$  уменьшается для всех  $\lambda$ , между тем как  $E \parallel$  только для больших  $\lambda$  уменьшается, но в фиолетовых лучах остается постоянным, вследствие чего отношение  $E \parallel : E \perp$  растет до 25. Если теперь, при постоянном  $\lambda$ , менять угол падения  $\varphi$  от  $0^\circ$  до  $80^\circ$ , то  $E \perp$  непрерывно уменьшается, между тем как  $E \parallel$  достигает при  $\varphi = 73^\circ$  весьма большого значения (максимума). Ни у одного из четырех металлов не нашлось селективного эффекта в видимой части. Если перейти к слоям измеримой толщины, то общая чувствительность уменьшается, граница возвращается к фиолетовым лучам, и описанная аномалия величин  $E \parallel : E \perp$  исчезает.

Далее, Н. Е. Ives и А. L. Johnsrud (1924) исследовали щелочные металлы и их сплавы в стеклянных вакуированных сосудах; из них сплавы К — Na, Rb — Na, Cs — Na, Cs — K и Cs — Rb жидки при комнатной температуре; остальные, а именно Na, K, Rb, Cs и сплав Rb — K нагревались до ожигения. Наблюдались фотоэлектрические токи, как функции угла падения  $\varphi$  при спектрально неразложенном свете или как функции длины волны при  $\varphi = 60^\circ$ . В первом случае отношение  $E \parallel : E \perp$  не превышало 3 до 5, кроме сплава К — Na. Во втором случае получались ясные максимума для  $E \parallel$  (кроме для К — Na и для Na), что с точки зрения авторов и должно соответствовать наличности селективного эффекта. Только для сплава Rb — Na обнаруживаются одинаковые максимума как для  $E \parallel$ , так и для  $E \perp$ . Приблизительное положение максимумов следующее: К при 4200, Rb, Rb — K и Rb — Na при 4500, Cs и его сплавы при 4800 Å. Авторы приходят к заключению, что большие числа для  $J \parallel : J \perp$  связаны с особого рода ориентацией поверхностных частиц металла. Авторы исследовали зависимость эффекта от длины волны для К, при чем обнаружилась огромная роль способа приготовления металлической поверхности. Максимум эффекта находились при следующих  $\lambda$ : коллоидально окрашенная твердая поверхность — 4500 Å; литая, матовая поверхность — 4250 Å; жидкая зеркальная поверхность — 4180 Å; зеркальная поверхность тонкого слоя, полученного перегонкой на стекло — 3950 Å (весьма резкий максимум); тонкий слой на Pt — никаких следов максимума. К. Farwig (1924) исследовал К и Rb (матовые поверхности) в широкой области от 6000 до 1850 Å, отнеся результаты к равным количествам падающей лучистой энергии. Результаты Pohl'я и Pringsheim'a были подтверждены; при  $\lambda < 3000$  Å получилось второе сильное увеличение эффекта, что указывало на второе место селективного эффекта.

Все приведенные опыты показывают, как мы еще далеки хотя бы только от ясного описания селективных фотоэлектрических эффектов.

В 1925 г. В. Gudden и R. Pohl предложили новый способ исследования фотоэлектрического эффекта как нормального, так и селективного. Обычный способ был описан в т. V, гл. XV: «испытываемое вещество

помещают в наилучшую достижимую пустоту и измеряют ток, возникающий при освещении между этим веществом и другим, неосвещенным электродом, который представляет либо пластинку, помещенную параллельно освещаемой, либо, что принципиально правильнее, металлическую сферу, окружающую испытуемый электрод. Ток измеряется чувствительным гальванометром, электрометром или, наконец, по разности потенциалов, создаваемых фотоэлектрическим током на электродах Бронсонова сопротивления (воздушный конденсатор, снабженный радиоактивным налетом, см. т. V, гл. X, § 10)». По новому способу Gudden'a и Pohl'я фотоэлектрический эффект получается на поверхности соприкосновения испытуемого металла с твердым, прозрачным изолятором. Их прибор изображен на рис. 10. Стекло́нная трубка, левый конец которой показан на рис. 10, закрыта пластинкой *J* из NaCl, кварца, стекла увиоль (пропускающего ультрафиолетовые лучи) и т. п. На этой пластинке помещается испытуемый металл *M*. В *W* находится слой воды, играющий роль второго электрода. *M* и *W* соединены с батареей (около 1000 вольт) и с баллистическим гальванометром *G* (одно деление шкалы равно  $6 \cdot 10^{-11}$  кулона). Свет падает слева через *W* и *J*. При освещении наблюдаются кратковременные электрические токи, при чем количества электричества растут вместе с количеством падающего света, но быстро достигают максимума, вследствие возникновения обратно действующего электрического поля. При малых световых энергиях, эффект был им пропорционален. Непрерывного тока никогда не получалось. Этот эффект, как функция длины волны, оказался независимым от вещества пластинки *J*. Для Li, Na и K получились результаты, вполне совпадающие с теми, которые дает обычный метод наблюдения; это относится и к селективному эффекту. При этом оказалось, что направление электрического поля никакой роли не играет; щелочной металл мог служить как катодом, так и анодом. Направление электрического вектора также никакой роли не играет даже в том случае, когда поверхность металла представляется вполне зеркальной. Явление совершенно исчезает, если изолирующую пластинку *J* тщательно обтереть и высушить, прежде чем на нее перегонкой осадить металл. Авторы полагают, что явление происходит не на самой поверхности металла, но в незаметном на глаз промежуточном слое, в котором находится весьма мелко (может-быть атомно) раздробленный щелочной металл, и что в этих «центрах» и происходит фотоэлектрическое явление. Наблюдаемое в гальванометре *G* электрическое движение соответствует небольшим, но конечным смещениям электронов, вырванных от этих центров.

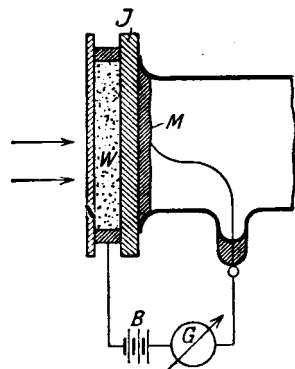


Рис. 10.

Мы изложили содержание этой работы В. Gudden'a и R. Pohl'я так, как она напечатана. Но нам осталось неясным указание авторов на

независимость явления от направления электрического вектора в действующих лучах, которые падают перпендикулярно к поверхности металла, так что электрический вектор всегда параллелен этой поверхности. На запрос по этому поводу, проф. R. Pohl любезно прислал нам подробное разъяснение, из которого мы заимствуем следующее. Авторы рассуждают так: селективный эффект вызывается, как мы видели, исключительно только слагаемой электрического вектора, перпендикулярной к поверхности металла. Между тем прибор (рис. 10) дает селективный эффект. Отсюда авторы заключают, что положение электрического вектора относительно поверхности сплошного металла не играет роли при селективном эффекте. Последний происходит в частицах или атомах, лежащих вне поверхности сплошного металла, может-быть адсорбированных этой поверхностью. Понятно, что для таких, как бы свободных, частиц направление электрического вектора луча роли не играет. Сказанное подтверждается тем, что явление не зависит от направления электрического поля. Если металл служит анодом, то фотоэлектроны движутся от упомянутых частиц к сплошному металлу. Влияние очистки пластинки  $J$  также говорит в пользу изложенного. Gudden и Pohl полагают, что селективный эффект всегда вызывается атомами, которые адсорбированы поверхностью металла.

**§ 5. Фотоэлектрическая фотометрия.** J. Elster и H. Geitel уже в 1891 г. воспользовались фотоэлектрическими явлениями для фотометрических измерений. Они построили прибор, в котором приемником служил цинковый, амальгамированный шарик; предварительно они убедились в том, что фотоэлектрический ток пропорционален энергии падающих лучей. Затем они заменили цинк щелочным металлом, чувствительность которого они чрезвычайно усилили, вызвав ту окраску поверхности металла, о которой было сказано в § 4. В 1912 г. они стали пользоваться прибором, в котором окрашенный К находится в разреженном (до 1 мм Hg) Ar или Ne; иногда применялся Ne. Присутствие газа увеличивает чувствительность еще примерно в 100 раз, так как происходит ионизация газа вследствие столкновений (гл. IX). По важному вопросу о точной пропорциональности между фотоэлектрическим током и силой света было сделано много работ. Такой пропорциональности нельзя ждать при отсутствии газа, так как должен получиться «ток насыщения» (т. V). Elster и Geitel (1913 и 1914) нашли строгую пропорциональность в широких пределах от 30 000 lux ( $\frac{1}{3}$  яркости солнечного света) до  $2,4 \cdot 10^{-6}$  lux; один lux равен свече (т. II) на расстоянии одного метра. При напряжении в 200 вольт освещение  $2,4 \cdot 10^{-6}$  lux давало ток  $1,8 \cdot 10^{-12}$  ампера. В 1916 г. они пошли еще дальше, обнаружив пропорциональность до силы света, соответствующей  $3 \cdot 10^{-9}$  эрга на квадратный сантиметр в секунду для синих лучей и  $3 \cdot 10^{-7}$  эрга — для оранжевых лучей. Первое число находится ниже порога чувствительности человеческого глаза! Kunz и Stebbins (1916) нашли пропорциональность в пределах 1:1300 для фотометра, содержащего Rb и Ne. Для измерения фотоэлектрических токов ныне часто пользуются струнным электрометром Wulf'a (т. IV).

Фотоэлектрическая фотометрия получила широкое применение при измерении источников весьма малой силы света. Сюда относятся, прежде всего, фосфоресцирующие тела, которые впервые исследовал этим способом F. K. Richtmyer (1909, 1910). Широко пользовался этим способом А. П. Поспелов (1914) при изучении постепенного затухания фосфоресценции; несколько раньше P. Lenard и G. Hauser (1912) произвели такое же исследование.

Для фотометрирования фотографий пользовались прибором Elster'a и Geitel'я, E. L. Nichols и E. Merritt (1912) и в особенности P. P. Koch (1912) и F. Goos (1921); этот способ дает возможность быстро определить распределение силы света в спектральной линии и притом при помощи автоматически регистрирующего прибора. H. v. Halban и K. Siedentopf (1922) применили фотоэлектрический метод для исследования поглощения света при различных химических и физико-химических процессах. Особенно интересным представляется применение этого метода в астрономии. P. Guthnik и Prager (1914, 1915) приспособили фотоэлектрический фотометр к окулярному концу астрономической трубы (30-см рефрактор); употреблялись приборы с K, Na, Cs и Rb, при чем оказалось, что два первых наиболее чувствительны к синим и фиолетовым лучам, последние два — к зеленым, синим и фиолетовым. Результаты были получены поразительные. Можно было измерить изменения яркости звезд, соответствующие 0,04 величины. Наблюдались многие уже известные переменные звезды и были открыты новые ( $\alpha$  Aurigae,  $\alpha$  Geminorum,  $\gamma$  Orionis). Переменной оказалась яркость Марса (помимо зависимости от фазы), при чем амплитуда была найдена равной 0,18 звездной величины; максимум яркости соответствует тому положению планеты, при котором видимой является часть поверхности, наиболее покрытая пятнами. Измерять силу света можно было до звезд 9-ой величины. A. F. и F. A. Lindemann (1919) разобрали вопрос о возможных применениях этого способа в астрономии, напр. для фотометрирования комет и туманных пятен. Kunz и Stebbins пользовались им для изучения света солнечной короны во время затмения 8 июня 1918 г.

Нам остается рассмотреть новейшее усовершенствование фотоэлектрической фотометрии, давшее поразительные результаты; оно началось в 1921 г., благодаря работам H. Rosenberg'a и E. Steinke, с одной стороны, Kunz'a, Pike и др. — с другой. H. Rosenberg подверг прибор Elster'a и Geitel'я весьма тщательному и всестороннему исследованию, изучив зависимость фотоэлектрического тока от силы падающего света, от длины волны и от приложенной разности потенциалов  $V$  между щелочным металлом и параллельной ему пластинкой (см. выше). Он находит, что как в вакууме, так и в присутствии благородного газа, при всех потенциалах  $V$ , даже близких к разрядному, существует точная пропорциональность между чистым фотоэлектрическим эффектом и количеством притекающей лучистой энергии; эта точность доходит до 0,01%. Однако этот чистый эффект подвергается изменениям вследствие разнообразных побочных причин (утомление, отдых и др.). H. Rosenberg подробно указывает на

те манипуляции, которые дают возможность избежать этих вредных явлений. E. Steinke расширил результаты H. Rosenberg'a, который впоследствии ввел существенные изменения в самый метод фотометрирования. При этом вовсе не измеряется фотоэлектрический ток, но употребляется метод приведения к нулю. Не входя в подробности, укажем, что точность измерений доходила у него до 0,01%, что соответствует 0,00063 звездной величины.

Дальнейшее развитие получил рассматриваемый метод фотометрирования, благодаря работам Künz'a, Pike (1919), Abraham'a и Bloch'a (1919), которые впервые применили трубки-усилители. И этот метод был детально разработан H. Rosenberg'ом, который дошел до усиления в 600 000 раз. Им пользуются на астрономической обсерватории Oesterberg около Тюбингена. Достаточно сказать, что свет Юпитера дает ток в  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  ампера.

Весьма интересный фотометр для ультрафиолетовых лучей построил B. Szillard (1924). Он пользуется сосудом из кварца, в котором находится кадмиевый катод в аргоне. Этот сосуд монтирован вместе с квадрантным электрометром на общем стative. Измеряется интенсивность лучей между 3950 и 2950 Å. Кварцевая линза концентрирует лучи солнца или иного источника на поверхности кадмия. Металлическая оболочка защищает прибор от электростатических воздействий. Магниева лента (длина 10 см, ширина 2,8 мм, толщина 0,15 мм, вес 58 мг), сгорающая на расстоянии 40 см, дает в 20 сек. отклонение стрелки электрометра на 10 делений шкалы.

**§ 6. Некоторые опытные и теоретические исследования.** Из огромного числа опытных и теоретических исследований, произведенных за последние годы, рассмотрим еще некоторые, наиболее интересные. H. St. Allen нашел, что фотоэлектрическая чувствительность пассивного железа (т. IV) составляет лишь малую часть той, которую обладает железо активное, при чем то и другое предварительно тщательно высушены. Фотоэлектрический эффект может служить признаком пассивности железа, а самый факт, открытый Allen'ом, согласуется с гипотезой о возникновении особого поверхностного слоя в пассивном железе. Miss Seiler нашла, что максимум фотоэлектрического действия находится у щелочных металлов

Li	Na	K	Rb	Cs
при: 4050	4200	4410	4730	5390 Å.

Тихий разряд, действующий на поверхность металлов, всегда вызывает смещение максимума в сторону более длинных волн: Elster и Geitel (1920) нашли, что фотоэлектрический эффект может иногда продолжаться в течение малого времени после прекращения действия возбуждающих лучей; это объясняется некоторой, хотя и весьма слабой, фосфоресценцией частей прибора. Hulbert пользовался фотоэлектрическим прибором для определения отражательной способности различных лучей в ультрафиолетовой области. В гл. X, § 8 были упомянуты опыты

W. Seitz'a (1924), как не противоречившие теории А. Н. Compton'a; они имеют значение для фотоэлектрического эффекта. Прибор Seitz'a состоял из пустотной трубки, внутри которой помещен металлический цилиндр; внутренняя поверхность цилиндра окружена изолированной металлической сеткой. Через середину цилиндра проходит, перпендикулярно к его оси, стержень, который можно снаружи вращать; к его нижнему концу прикреплена пластинка из целлюлоида или угля, одна из сторон которого покрыта тонким слоем металла, полученным путем катодного распыления. Лучи Рентгена проходят вдоль оси трубки и попадают на пластинку; вращая стержень, можно заставить лучи падать на ту или другую сторону пластинки. Пластинка соединена с чувствительным электрометром, измеряющим ее заряд, а следовательно и количество испускаемых фотоэлектронов. Цилиндр и сетка могли быть соединены с землей или доведены до определенного отрицательного потенциала, что давало возможность измерить скорость фотоэлектронов. Опыты показали, что число фотоэлектронов, выбрасываемых по направлению луча, больше, чем по направлению обратному, т. е. когда лучи падают на сторону пластинки, покрытую металлом. Обнаружена сильная зависимость от толщины металлического слоя и от вещества самой пластинки. Асимметрия сказалась особенно резко, когда сама пластинка была сделана из Al, при чем одна сторона была покрыта тонким слоем меди. Так как испусканием Al можно пренебречь, то следовало ожидать большего заряда, когда лучи падают на сторону, покрытую медью, что и оправдалось на опыте.

Интересное исследование произвел J. G. Popesco (1925) о фотоэлектрическом эффекте у ртути и о влиянии этого эффекта на ее поверхностное натяжение (т. I и IV). В первой части своей работы автор изучает поверхностное натяжение ртути, влияние на нее окружающих газов и другие вопросы, на которых мы здесь не останавливаемся. В пустоте он находит для поверхностного натяжения величину.

$$\alpha_1 = 436 \frac{\text{дин}}{\text{см}} \dots \dots \dots (11)$$

Фотоэлектрический эффект вызывался ртутной дуговой лампой из кварца. Оказалось, что этот эффект вызывает уменьшение поверхностного натяжения до некоторой величины  $\alpha_2$ . Это уменьшение автор сравнивает с тем, которое вычисляется по теории Я. И. Френкеля (1917). Эта теория, как и многие другие (I. Langmuir, Harkins), предполагает, что на поверхности металла существует двойной электрический слой, при чем снаружи находится сторона отрицательная, образованная электронами, вращающимися вокруг ядер атомов. Я. И. Френкель выводит, между прочим, следующие формулы. Поверхностное натяжение  $\alpha$  (энергия единицы поверхности) равно

$$\alpha = \frac{\pi}{20} (ken)^2 r^3, \dots \dots \dots (11, a)$$

где  $k$  — число электронов во внешнем электронном слое атома,  $e$  — заряд элект-

трона,  $n$  — число атомов в кубическом сантиметре поверхностного слоя,  $r$  — радиус атома. Заряд  $\eta$  единицы поверхности определяется формулой

$$\eta = \frac{1}{4} kenr \dots \dots \dots (11, b)$$

Подставив  $kenr$  из (11, b) в (11, a), получаем

$$\alpha = \frac{4}{5} \pi r \eta^2 \dots \dots \dots (11, c)$$

Пусть  $\alpha_1$  и  $\eta_1$  относятся к ртути в пустоте; если подставить для ртути  $r = 1,4 \cdot 10^{-8}$ ,  $\dots \dots \dots (11, d)$

то получается

$$\alpha_1 = 3,517 \cdot 10^{-8} \eta_1^2 \dots \dots \dots (12)$$

Обозначим через  $\alpha_2$  и  $\eta_2$  те же величины для поверхности ртути, подвергшейся фотоэлектрическому эффекту. Тогда

$$\alpha_2 = 3,517 \cdot 10^{-8} \eta_2^2 \dots \dots \dots (12, a)$$

Количество электричества  $q$ , потерянное единицей поверхности при действии лучей, равняется

$$q = \eta_1 - \eta_2 \dots \dots \dots (12, b)$$

Если взять  $\eta_1$  и  $\eta_2$  из (12) и (12, a) и подставить в (12, b), то получим

$$q = 10^4 \left( \sqrt{\frac{\alpha_1}{3,517}} - \sqrt{\frac{\alpha_2}{3,517}} \right), \dots \dots \dots (12, c)$$

откуда

$$\alpha_2 = 3,517 \left( \sqrt{\frac{\alpha_1}{3,517}} - \frac{q}{10^4} \right)^2 \dots \dots \dots (13)$$

Величина  $q$  получается из опыта, а потому поверхностное натяжение после фотоэлектрического воздействия  $\alpha_2$  может быть вычислено.

Воздействие лучей на поверхность ртути продолжалось 15 минут; по размеру поверхности ртути (около 10 кв. см) и другим данным прибора, можно было вычислить, что

$$q = 13,500 V, \dots \dots \dots (13, a)$$

где  $q$  выражено в *C. G. S.* электро-статических единицах,  $V$  — выраженный в вольтах потенциал квадрантов электрометра после действия лучей в течение 10 секунд. Вычисленные по формуле (13) и непосредственно измеренные значения  $\alpha_2$  сопоставлены в следующей табличке, в первой строке которой даны ускоряющие потенциалы  $V'$  в вольтах, приложенные ко ртути.

$V' =$	2	3	4	5	7	20	вольт.
$V =$	0,111	0,141	0,163	0,178	0,200	0,311	вольт. (10 сек.)
$q \cdot 10^{-4} =$	0,15	0,19	0,22	0,24	0,27	0,42	эл.-ст. ед. (кв. см., 15').
$\alpha_2$ (набл.) =	426	423	422	419	418	406	$\frac{\text{дин}}{\text{кв. см.}}$
$(\alpha_1 - \alpha_2)$ набл. =	10	13	14	17	18	30	
$(\alpha_1 - \alpha_2)$ вычисл. =	12	15	17	19	21	33	

Для  $\alpha_1$  везде принималось число (11), т.-е. 436, так что числа пятого ряда равны разности между 436 и числами четвертого ряда. Числа последнего ряда равны разностям между 436 и значениями  $\alpha_2$ , найденными по формуле (13), вытекающей из теории Я. И. Френкеля. Согласие весьма хорошее. Все вычисленные  $\alpha_1 - \alpha_2$  несколько больше найденных из опыта, что легко объясняется недостоверностью числа (11, d), принятого для радиуса  $r$  атома ртути. J. G. Popesco рассматривает также теории J. Langmuir'a и Harkins'a и их отношение к теории Я. И. Френкеля. Автор измерял также начальную скорость фотоэлектронов, при чем оказалось, что она уменьшается одновременно с поверхностным натяжением.

А. Ф. Иоффе произвел, совместно с Н. И. Добронравовым, опыт, в котором существенную роль играет фотоэлектрический эффект, вызванный рентгеновыми лучами на поверхности пылинки; этот опыт говорит в пользу квантовой теории света. До сих пор появилось только краткое, предварительное сообщение об этом опыте. Поэтому мы выписываем буквально то, что сказано в этой заметке (1924):

«В небольшой эбонитовой рентгеновой трубке получают редкие рентгеновские импульсы. Антикатодом трубки служит тонкий алюминиевый листок, катодом — цинковая проволочка, с острия которой, освещаемого дугой, изредка срываются электроны. Над антикатодом подвешена в конденсаторе, одной из пластин которого является антикатод, заряженная висмутовая пылинка. Изменение заряда пылинки, вызываемое вырыванием из нее электрона рентгеновским импульсом, нарушает равновесие, и пылинка, которая наблюдается в микроскоп, уходит из поля зрения. Пылинка видна с поверхности антикатада под телесным углом в  $10^{-6}$ . Если свет распространяется волнообразно, то по крайней мере  $10^6$  импульсов должно пройти для того, чтобы электрон мог накопить целый квант энергии. При достаточно редких импульсах такое накопление никогда не сможет иметь места. Корпускулярная же теория дает вполне определенную вероятность вырывания электрона отдельным импульсом. На опыте наблюдалось срывание электрона приблизительно один раз в 30 минут. Этот опыт показал, что энергия рентгеновских лучей распространяется отдельными направленными импульсами, корпускулами». В конце своей статьи А. Ф. Иоффе указывает, что его опыт не противоречит новой теории Bohr'a, Kramers'a и Slater'a (гл. X, § 4). Однако мы видели, что опыты W. Bothe и H. Geiger'a (гл. X, § 8) заставили Bohr'a отказаться от этой теории; поэтому опыт А. Ф. Иоффе говорит исключительно только в пользу квантовой теории лучистой энергии.

A. G. Shenstone (1921) пропустил электрический ток через тонкую пластинку литого висмута, которая находилась в пустоте, и на которой лучи ртутной лампы вызывали фотоэлектрический эффект. Оказалось, что этот эффект значительно возрастал при токе в 0,5 до 2 ампер. Это возрастание начиналось довольно резко при определенной силе тока и увеличивалось вместе с силой тока. Когда последняя была больше

2 ампер, то явление делалось переменчивым и при повторении опыта меняло свой характер. Более постоянные действия обнаруживаются на тонких пластинках, полученных катодным распылением; подобное же, но несколько меньшее, влияние тока обнаруживалось и на других пластинках. В своем реферате об этой работе P. Pringsheim указывает, что явление может происходить от нагревания пластинки током, которое может вызвать выделение окклюдированных газов. На это же возможное объяснение указывают W. Gerlach и F. Horton (1921); последний полагает, что выделившийся газ может подвергаться ионизации ударами фотоэлектронов или в его молекулах может вызываться резонансное свечение (гл. IX), которое вызывает на пластинке новые фотоэлектроны. В своем ответе (1921) A. G. Shenstone отклоняет это объяснение, так как нагревание пластинки без тока не вызывает наблюдаемого явления, которое обнаруживается и при таких напряжениях в приборе, которые гораздо ниже ионизационного потенциала. Кроме того фотоэлектрическое действие на анодной пластинке того же прибора не меняется, как следовало бы ожидать на основании объяснения Horton'a. В 1923 г. появилась новая работа A. G. Shenstone'a, составляющая продолжение первой. Он находит, что пластинка, вырезанная из кристалла висмута, обнаруживает те же явления, как и пластинка висмута литого. Нагревание током существенной роли не играет, так как при прохождении тока, нагревающего пластинку на  $5^{\circ}$ , число фотоэлектронов увеличивается на 16%, между тем как непосредственное ее нагревание на  $35^{\circ}$  вызывает увеличение, не превосходящее 2%. Медная тонкая пластинка ведет себя иначе: при слабом токе — увеличение фотоэлектрического эффекта, при более сильном — ясное его уменьшение. Если затем пластинку оставить без тока, то указанные явления протекают в обратном направлении. Тонкий слой меди, осажденный перегонкой на стекле, ведет себя, как пластинки толстые. Если его охлаждать водой, чтобы предупредить нагревание током, то число фотоэлектронов непрерывно растет с увеличением силы тока; уменьшения не происходит. Золото обнаруживает те же явления, как медь, между тем как Ni и Ag более похожи на Bi. Автор не дает объяснения наблюдаемого им странного явления, но полагает, что нагревание и изменение количества окклюдированного газа роли не играют.

Фотоэлектрические явления в газах мы здесь не рассматриваем, так как они слишком тесно связаны с явлениями фотолюминесценции, которым будет посвящена глава XII.

Обратимся к краткому обзору некоторых работ по теории фотоэлектрических явлений. Целый ряд из них имеет ныне лишь исторический интерес. Сюда относятся теории P. Lenard'a (1902) и J. J. Thomson'a (1910), которые исходят из мысли, что световая энергия тем или иным путем освобождает электроны от их связи с атомом; она может иметь некоторое влияние на кинетическую энергию фотоэлектронов, но не предполагается, что вся энергия этих электронов возникает на счет энергии лучистой. Особую теорию подробно развили A. Sommerfeld (1911) один и совместно с Debye (1913). Они предполагают, что энергия фотоэлектронов возникает

на счет лучистой энергии, которая вызывает, прежде всего, резонансное движение электрона, накапливающееся в продолжение некоторого «аккумуляционного» времени, после чего электрон, достигнувший определенной энергии, пропорциональной частоте световых колебаний, делается свободным. Для аккумуляционного времени  $\tau$  Sommerfeld находит выражение

$$\tau = \frac{4}{a} \sqrt{mh\nu}, \dots \dots \dots (14)$$

где  $a$  — амплитуда,  $\nu$  — частота световых колебаний,  $m$  — масса электрона,  $h$  — постоянная Планка. Для энергии движения фотоэлектрона получается выражение, которое показывает, что вся теория скорее относится к селективному процессу, чем к нормальному. Не останавливаясь на всех возражениях, которые можно выдвинуть против этой теории.

Ф. А. Lindemann вывел (1911) свою формулу (10, а), приведенную в § 4, исходя из представлений, напоминающих теорию Бора (1913). Он предполагает, что вокруг атома движутся по круговым орбитам электроны, которые от него выделились, и число которых равно валентности элемента; они находятся на расстоянии  $r$  от атома, которое Lindemann принимает равным половине расстояния атомов друг от друга. Под влиянием падающих лучей круговые орбиты делаются эллиптическими, и, наконец, электрон вылетает из сферы действия атома, что должно произойти, когда мы имеем

$$v^2 = 2 m : r,$$

где  $v$  — скорость,  $m$  — масса электрона. Простые рассуждения приводят к формуле (10, а), т.-е.

$$\lambda = 65,3 \sqrt{\frac{a}{n}}, \dots \dots \dots (15)$$

где  $a$  — атомный объем элемента (атомный вес, деленный на плотность),  $n$  — его валентность,  $\lambda$  выражено в  $\mu$ . F. Gross (1921) находит, что формула (15) дает хорошие результаты, если, отбросив указанное значение буквы  $n$ , принять числа  $n=1, 2, 3$  и т. д. Так, например, для Na числа  $n=1$  и  $n=2$ , для Cs числа  $n=1$  и  $n=5$ . Полученные таким путем величины  $\lambda$  соответствуют резонансному максимуму при селективном фотоэлектрическом эффекте. Не останавливаясь на теории P. S. Epstein'a (1916), который рассматривает условия перехода круговых и эллиптических орбит электронов (Bohr-Sommerfeld) в гиперболические, при которых электроны удаляются из состава атома; эта теория относится только к атому водорода. F. Kirchner (1924) утверждает, что красная граница  $\lambda_0$ , которая равна  $c : \nu_0$ , получается, если принять  $h\nu_0$  равным резонансному потенциалу (гл. IX), а длина волны  $\lambda$ , максимального селективного эффекта, если положить  $h\nu$ , равным разности ионизационного и резонансного потенциалов. Он исходит из мысли, что атомы, находящиеся у поверхности металла, слабо или вовсе не связаны с кристаллической решеткой. С. Е. M. Jauncey (1924) исходит из эмпирически установленного факта, что истинный, атомный

коэффициент поглощения рентгеновых лучей длины волны  $\lambda$  равен  $kZ^4\lambda^3$ , где  $Z$  — порядковое число элемента,  $k$  — постоянная, зависящая от границы поглощения. Если допустить, что при таком поглощении первичное действие заключается в возбуждении фотоэлектронов, то коэффициент поглощения должен быть пропорционален квадрату энергии электрона в слое  $K$ , из которого, по L. de Broglie, выходит большинство фотоэлектронов; энергия же в слое  $K$  приблизительно пропорциональна  $Z^2$ . Подобное же рассуждение автор прилагает и к другим электронным слоям ( $L$ ,  $M$  и т. д.) и приходит к выводу, что вероятность вырывания фотоэлектрона из атома пропорциональна  $\lambda^3$  и пропорциональна квадрату энергии электрона в данном уровне.

W. Bothe развил в ряде статей (1923 — 1925) особую теорию нормального фотоэлектрического эффекта. Он рассматривает атом, состоящий из ядра и одного электрона, и прилагает законы сохранения энергии, количества движения и момента количества движения (при вращательном движении) к случаю столкновения кванты с электроном. Оказывается, что к электрону переходит почти вся энергия, между тем как импульс распределяется между электроном и ядром. В дальнейших работах он вводит понятие о «квантовых молекулах», состоящих из двух, трех и т. д. квант, движущихся вместе, но не соединенных какими-либо силами между собой, так что работа «диссоциации» такой молекулы равна нулю. Такая молекула возникает, когда кванта встречает возбужденный (гл. IX) атом и вызывает в нем испускание такой же кванты, которая движется с той же скоростью и в том же направлении, как первая. Подобным же образом может образоваться тройная кванта и т. д. Автор приходит к выводу, что явление Комптона (гл. X) происходит при упругом ударе между квантой и электроном, а фотоэлектрический эффект — при ударе второго рода (гл. IX).

В. В. Базилович (1925) теоретически рассмотрел вопрос о фотоэлектрическом эффекте, который получается при падении лучей на поверхность вещества, расположенного в виде весьма тонкого слоя  $A$  на толстой металлической пластинке  $B$  другого вещества. В этом случае мы имеем дело с тремя потоками электронов, а именно: 1) поток от слоя  $A$ , вызванный светом, который в этом слое поглощается; 2) поток, возникающий таким же образом в пластинке  $B$ ; 3) поток от слоя  $A$ , вызванный светом, отраженным от поверхности тела  $B$ . Пользуясь обычной формулой поглощения света, автор получает довольно сложное выражение для полного потока фотоэлектронов. Это выражение показывает, что при определенной толщине слоя может получиться максимум этого потока. Автор сравнивает свои теоретические выводы с результатами опытов, произведенных им (1922) для определения зависимости фотоэлектрического эффекта от толщины слоя краски, нанесенной на никелированный диск. Оказалось, что теоретическая зависимость вполне удовлетворительно совпадает с найденной опытным путем.

В т. V гл. XIV было рассмотрено явление испускания электронов горячими телами и упомянута теория этого явления, данная O. W. Richardson'ом. Напрашивается мысль о близком родстве двух

явлений: фотоэлектрического и калорического испускания электронов. Эту мысль развил О. W. Richardson в ряде статей (1912—1914). Между прочим он вывел следующую формулу, предполагая, что в падающих лучах энергия распределена по закону W. Wien'a (т. II). Пусть  $z$  — число электронов, испускаемых единицей поверхности под влиянием единицы лучистой энергии частоты  $\nu$ ; тогда

$$z = \frac{b}{\nu^2} \left( 1 - \frac{\nu_0}{\nu} \right), \dots \dots \dots (16)$$

где  $\nu_0$  — частота предельного действующего луча,  $b$  — постоянная, зависящая от рода вещества. Замена закона W. Wien'a формулой M. Planck'a приводит к несколько более сложной формуле. Мы не входим в подробности, так как сравнение формулы (16) с результатами опытов, которое произвели W. Wilson, S. Werner, а также О. W. Richardson вместе с Rogers'ом и K. T. Compton'ом, не дало удовлетворительных результатов. Однако самая мысль о связи между вышеупомянутыми явлениями все-таки должна быть правильна. Это подтверждается A. Becker'ом (1919), который показал на основании опытного материала, что относительное распределение скоростей фотоэлектронов, вылетающих из платины, освещенной лучами абсолютно черного тела (т. II), одинаково с распределением скоростей электронов, испускаемых горячим телом. Основываясь на этом факте, R. Suhrmann (1925) приложил формулу, которую О. W. Richardson вывел для калорического испускания, без изменения к фотоэлектронам, т.-е. он положил

$$i = M T^n e^{-\frac{n}{T}} \dots \dots \dots (17)$$

Здесь  $i$  — число электронов, которые испускаются в одну секунду металлом, на поверхность которого падают лучи, исходящие от 1 кв. см поверхности черного тела, температура которого  $T$ ;  $M$  и  $n$  — две постоянные, зависящие от освещенного металла и его состояния (газовая нагрузка). Работа  $P$ , которая затрачивается при вырывании электронов из металла при  $T=0$ , определяется формулой Richardson'a

$$P = \frac{nk}{e} = n \cdot 862 \cdot 10^{-4} \text{ вольт}, \dots \dots \dots (18)$$

где  $k$  — постоянная Больцманна (газовая постоянная, деленная на число Авогадро),  $e$  — заряд электрона. Формула (17) дает

$$\lg i - 2 \lg T = -\frac{1}{T} n \lg e + \lg M \dots \dots \dots (19)$$

Это показывает, что, если за абсциссу принять величину  $1/T$ , а за ординату величину  $\lg i - 2 \lg T$ , то должна получиться прямая линия, положение которой дает возможность определить характеристические для данного вещества постоянные  $M$  и  $n$ , а затем работу  $P$ , а также длину волны  $\lambda_0$  крайнего действующего луча. R. Suhrmann произвел весьма тщательные измерения на тонких (0,01 мм) полосках Pt, Au и Ag. Оказа-

лось, что по указанному способу действительно получается весьма точно прямая линия, дающая возможность вычислить  $P$  и  $\lambda_0$  или соответствующее  $\nu_0 = c : \lambda_0$ , где  $c$  — скорость света. Оказалось, что всегда  $\nu_0 > \nu'$ , где  $\nu'$  определяется границей при комнатной температуре. В следующей таблице помещены окончательные результаты.

	Pt	Au	Ag
$M =$	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$1,67 \cdot 10^{-9}$	$4,88 \cdot 10^{-9}$
$n =$	53 610	54 700	49 935
$P$ (в вольтах) =	4,62	4,715	4,30
$\lambda_0$ (в Å)	2675	2622	2875
$\nu_0$	$112,1 \cdot 10^{13}$	$114,5 \cdot 10^{13}$	$104,4 \cdot 10^{13}$

Числа  $n$  уменьшаются при удалении адсорбированного слоя газа, а затем растут при выходе окклюдированного газа до предельных значений, которые и помещены в таблице. Величина  $M$  мало зависит от внешнего слоя газа, но значительно уменьшается при удалении окклюдированного газа. R. Suhrmann показал раньше (1923), что и при калорическом испускании электронов число  $M$  сильно зависит от этого газа.

**§ 7. Фотоэлектрическая проводимость.** В т. V, гл. X § 11 был рассмотрен вопрос о влиянии лучистой энергии на электропроводность различных веществ, главным образом — селена, а затем и ряда других тел; литература была указана, примерно, до 1910 г. С тех пор появилось огромное число работ по фотоэлектрической проводимости, наблюдаемой на самых разнообразных веществах. Главную роль играют здесь многочисленные исследования, которые произвели В. Gudden и R. Pohl, начиная с 1920 г., которые наиболее содействовали выяснению этого явления, ныне обычно называемого внутренним фотоэлектрическим эффектом, в отличие от того внешнего эффекта, который происходит в тонком поверхностном слое тела, и которому были посвящены предыдущие §§ 1 — 6 этой главы. Такое название основано на следующих соображениях. Большинство новых исследований касается кристаллов, прозрачных для действующих лучей и вообще обладающих весьма малою электропроводностью. Эти лучи отрывают электроны от атомов, составляющих пространственную решетку данного кристалла. Освободившиеся электроны могут следовать приложенному электрическому полю, в чем и заключается сущность приобретаемой электропроводности. Однако, с этим, сравнительно простым, первичным процессом, несомненно, связаны еще другие, как бы накладывающиеся на первый и нередко более или менее его маскирующие. Полная ясность, по мнению P. Pringsheim'a (1922), еще не достигнута. Оставляя пока в стороне работы других ученых, о которых будет сказано впоследствии, мы обращаемся непосредственно к работам В. Gudden'a и R. Pohl'a; о первых работах R. Pohl доложил на съезде естествоиспытателей в Наугейме (сентябрь 1920 г.). Прежде всего названные ученые исследовали (1920) кристаллический порошок Sidot (т. II), состоящий из ZnS с примесью Cu, Uг или Mn, и весьма сильно флюоресцирующий; он освещался ртутной лампой.

Без освещения проводимость (напряжение 500 *вольт*) была ничтожно мала, при освещении она увеличилась по крайней мере в 100 раз; для различных сортов порошка (примесь, способ приготовления) получалось весьма неодинаковое увеличение. Исследование действия монохроматических лучей дало такой результат: при низких напряжениях электрического поля (около 1000 *вольт/см*) явление имеет вообще тот же характер, как и внешний фотоэлектрический эффект, т. е. действие лучей плавно растет с уменьшением длины волны; но при больших напряжениях, порядка  $10^4$  *вольт/см*, накладывается на нормальный эффект еще другой, селективный, при чем положение максимума последнего зависит от рода примеси; чем больше напряжение, тем резче выражен этот максимум, находящийся вблизи  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ . Затем были исследованы естественные кристаллы сульфидов цинка (цинковая обманка), кадмия и ртути. Из кристаллов вырезывались прямоугольные параллелепипеды, которые помещались между латунными пластинками и освещались сбоку. При высоких напряжениях все кристаллы обнаруживали селективный эффект; крайний действующий луч со стороны больших длин волн совпадает с границей полосы поглощения.

P. Lenard (1917) показал, что если на освещенное фосфоресцирующее вещество через некоторое время после окончания освещения падают красные лучи, то в первый момент наблюдается кратковременное усиление свечения (*Ausleuchten* по Lenard'y), которое затем быстро совершенно прекращается. Gudden и Pohl нашли ( $\text{ZnS} + \text{Mn}$ ), что усиление свечения сопровождается кратковременным увеличением проводимости, которое тем больше, чем продолжительнее было первоначальное освещение сульфида. Для другого фосфоресцирующего вещества, содержащего Ca, Bi и Na, были найдены два максимума внутреннего селективного эффекта (около 3200 и 4500  $\text{\AA}$ ), которые с точностью совпали с двумя максимумами фосфоресценции.

В том же 1920 г. Gudden и Pohl обратились к исследованию электропроводности алмаза. Для чистого алмаза оказалось, что освещение лучами  $\lambda < 6500 \text{ \AA}$  вызывает электропроводность, которая плавно растет с уменьшением  $\lambda$  до 2500  $\text{\AA}$ . Она исчезает при прекращении освещения. Продолжительное освещение вызывает какие-то внутренние изменения, а потому авторы производили каждое освещение в течение 1 секунды, после чего красными лучами алмаз возвращался в первоначальное состояние; и здесь замечалось кратковременное повышение электропроводности. Пусть  $i$  количество лучистой энергии, падающей в одну секунду на алмаз и выраженной в  $10^{-10}$  калориях,  $E$  количество электричества, протекающего в одну секунду через алмаз при напряжении поля 16 000 *вольт/см*, и выраженное в  $10^{-10}$  кулона. Для различных  $\lambda$  получены следующие числа:

$\lambda =$	2540	3000	3133	3650	4360 $\text{\AA}$
$\frac{E}{i} =$	0,0136	0,0095	0,0084	0,0053	0,0021.

Два других алмаза были не вполне чисты и давали полосу поглощения, начиная от 3000  $\text{\AA}$ . Как раз в этом месте и электропроводность понижалась

почти до нуля; ясно, что лучи, поглощенные примесью, уже не могли вызывать внутреннего фотоэлектрического эффекта в решетке самого алмаза. В 1921 г. Gudden и Pohl вновь исследовали ZnS с примесью Cu и нашли полную параллельность между вызыванием фосфоресценции и проводимости лучами различной длины волны. Они указывают на три возможные причины возникновения фотоэлектрической проводимости: 1. Электроны, переходящие без испускания света от одного уровня энергии к другому, смещаются под влиянием поля в определенном направлении. 2. То же самое может происходить, когда электроны возвращаются к нормальным положениям, при чем испускается свет фосфоресценции. 3. Возникновение каких-либо проводящих путей внутри испытуемого вещества. Далее, оказалось, что проводимость сульфидов цинка тем больше, чем они прозрачнее; посторонние, окрашивающие примеси значительно уменьшают, или даже уничтожают эффект. Последний не зависит от того, проходят ли лучи перпендикулярно или параллельно силовым линиям поля. Селективные максимума заметны в целых кристаллах уже при слабых полях; для порошков требуются сильные поля. В следующей работе (1921) Gudden и Pohl исследовали пластинку ZnS при различных  $\lambda$  в зависимости от продолжительности освещения  $t$ , напряжения поля и силы освещения. Пластинка соединялась с батареей, конденсатором и гальванометром. Заряд, накапливающийся во время освещения на одной из пластинок конденсатора, разряжался через гальванометр, отклонение  $J$  которого измерялось. Оказалось, что зависимость  $J$  от  $t$  выражается формулой вида

$$J = J_p t + J_s t^2 \dots \dots \dots (20)$$

Авторы называют  $J_p$  первичным (primär),  $J_s$  — вторичным (sekundär) током. Из них  $J_p$  стремится при возрастающем напряжении к некоторому предельному значению, между тем как  $J_s$ , начиная от 800 вольт, непрерывно возрастает. Далее,  $J_p$  строго пропорционально силе возбуждающего света;  $J_s$  растет быстрее, чем сила света. В темноте сопротивление пластинки падает от более  $10^{15}$  ома при 800 вольтах до  $10^{14}$  омов при 20 000 вольт/см. Авторы полагают, что как в этом случае, так и при возникновении вторичного тока  $J_s$  мы имеем дело с явлением электролитическим, между тем как ток  $J_p$  образуется электронами, освобожденными лучистой энергией. Если освещать лишь узкую полосу кристалла, то все же возникает ток, и притом безразлично, находится ли освещенная полоса около анода или катода. Отсюда следует, что освобожденные электроны проходят и через неосвещенную часть кристалла; сила тока пропорциональна толщине освещенной полосы. При продолжительном освещении возникают в кристалле положительные заряды, которые, после прекращения освещения, могут дать токи обратного направления.

В 1922 г. Gudden и Pohl вновь исследовали алмаз, притом от видимых лучей до  $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ ; около  $2260 \text{ \AA}$  начинается полоса поглощения. Оказалось, что фотоэлектрическая проводимость плавно растет до  $2300 \text{ \AA}$ ; здесь имеется резко выраженный максимум, после чего эффект быстро падает

почти до нуля. Если относить действие к одинаковым количествам поглощенной лучистой энергии, то получается приблизительно линейное уменьшение этого действия при приближении к полосе поглощения. Далее, авторы определяли предельное (при возрастающих полях) значение тока  $J_p$ , см. (20), для алмаза, ZnS и киновари. При этом оказалось, что на каждый освобожденный электрон приходится как раз одна кванта поглощенного света. Это относится ко всей области спектра до красной границы оптической полосы поглощения, где чувствительность быстро понижается до нуля. Исследовав 25 различных элементов и соединений, авторы получили еще один интересный результат. Пусть  $n$  показатель преломления данного вещества для красных лучей. Оказалось, что при  $n > 1,5$  требуется тем меньшего напряжения поля, дающего предельное  $J_p$ , чем больше  $n$ . При  $n$  около 2, поле должно быть порядка 10 000 вольт/см, при  $n$  около 2,5 — примерно 1000 вольт/см, при  $n$  около 3 — примерно 100 вольт/см; вещества, для которых  $n > 3$ , и без освещения полупроводники. Это согласно с теорией дисперсии Drude, которая объясняет наличие большого  $n$  вне полосы поглощения, особенно большую легкоподвижность электронов.

К. Fajans опубликовал ряд работ, в которых он исследует «расстраивающее» влияние катионов на электронные орбиты анионов, когда те и другие входят в состав кристаллической решетки. Наибольшее расстраивание (Verzerrung) вызывают  $Pb^{++}$  и  $Tl^+$ , далее  $Hg^{++}$  и  $Hg^+$  и т. д.; наименее влияют  $Ca^{++}$  и  $As^{++}$ ; с другой стороны анионы могут быть расположены в ряд по возрастающей податливости электронных слоев; этот ряд начинается с  $F^-$ ,  $NO_3^-$ , .....  $Cl^-$ , .....  $O^-$  и доходит до  $S^-$  и  $Se^-$ . В 1923 г. Gudden и Pohl указали на связь между фотоэлектрической проводимостью и химическим строением вещества: эта проводимость тем больше, чем больше, по К. Fajans'у, расстройство электронных орбит анионов. Так, например, слабо действующий катион  $As^+$  только в соединении с легко расстраиваемым  $S^-$  дает светочувствительное соединение, между тем как сильно действующий катион  $Pb^{++}$  дает даже с трудно расстраиваемым  $Cl^-$  соединение, обнаруживающее фотоэлектрическую проводимость. В следующей работе того же года Gudden и Pohl, основываясь на раньше добытых и на новых результатах, подробно изучают выше приведенный квантовый закон зависимости количества электричества от поглощенной лучистой энергии, и притом для алмаза и для ZnS. Оказывается, что зависимость первичного тока, см. (20), от приложенного напряжения одна и та же для всех длин волн  $\lambda$  возбуждающих лучей; это значит, что зависимость чувствительности от рода лучей одна и та же при всех напряжениях. Далее, первичный ток строго пропорционален силе света, а мгновенный ток, измеренный на баллистическом гальванометре, пропорционален продолжительности кратковременного освещения. Новые опыты подтвердили, что для алмаза между 2250 и 4500 Å, для ZnS между 4050 и 4890 Å существует строго линейная зависимость между количеством освобожденного электричества и частотой колебаний действующих, т.-е. поглощенных

лучей. Это дало авторам возможность из наблюдений над фотоэлектрической проводимостью определить численное значение постоянной  $h$  Планка; они нашли  $h = 7 \cdot 10^{-27}$  эрг. сек., что достаточно близко к действительному числу  $6,54 \cdot 10^{-27}$ , см. (5) гл. X.

Исследуя затем киноварь, Gudden и Pohl обратили особое внимание на роль вторичного тока, который зависит от напряжения, от силы тока и от количества энергии, поглощенной в единице объема кристалла. При приближении к полосе поглощения, когда первичный ток падает до нуля, вторичный быстро возрастает. В порошках первичный ток вообще всегда слаб, так что при сильных полях почти только вторичный ток и наблюдается. Для киновари также подтверждается, хотя и не точно, квантовый закон. В 1924 г. Gudden и Pohl сравнили выше приведенные результаты, полученные для фосфоресцирующих веществ и для прозрачных кристаллов. Кажущиеся противоречия исчезают, если строго отделить друг от друга токи первичный и вторичный. Затем авторы обратились к более детальному изучению первичного тока, который они разделяют на две части, отрицательный и положительный. Электроны, вырванные лучами из состава атома, перемещаются внутри кристалла по направлению к аноду, при чем возможно как свободное их движение, так и постепенное от частицы к частице. Это перемещение и составляет отрицательный первичный ток.

Там, где происходил квантовый процесс отщепления электрона, остается положительный ион. Возможны случаи, что он весь перемещается к катоду; но вероятнее, что перемещается только место положительного заряда, вследствие того, что ион отнимает электрон от соседней по направлению к катоду частицы, эта — от следующей и т. д. В этом заключается положительный первичный ток. Если кристалл совершенный изолятор, то возникает только отрицательный ток. Положительный все же может быть вызван нагреванием или действием лучей, поглощаемых частицей. Вторичный ток является следствием изменения удельного сопротивления при больших напряжениях поля, или при скученности ионизированных частиц. Способствуя возникновению положительного первичного тока, можно уничтожить ток вторичный. Gudden и Pohl показали на алмазе, как можно отдельно получить положительный и отрицательный токи, освещая одним и тем же  $\lambda$  сперва «свежий» алмаз, а потом после освещения его короткими  $\lambda$  (4360 или 3130 Å).

В 1925 г. появились две работы тех же ученых. В первой они исследовали пластинки NaCl, которые под влиянием рентгеновых лучей получили желтоватую окраску. Опыты производились при 30°, 70° и 120°. Особенно при низкой температуре можно ясно отделить друг от друга два первичных тока, из которых положительный вызывается красными лучами после действия лучей малой длины волны. В последней работе, появившейся в конце сентября 1925 г., авторы исследовали окрашенный кристалл NaCl при температурах жидкого воздуха и жидкого водорода (80°K и 20°K). Оказалось, что максимум внутреннего фотоэлектрического действия

смещается в сторону малых волн; при температуре абсолютного нуля он, по видимому, находится около  $3800 \text{ \AA}$ . Понижение температуры от  $300^\circ \text{ K}$  до  $80^\circ \text{ K}$  переместило максимум только на  $100 \text{ \AA}$ , а понижение от  $80^\circ \text{ K}$  до  $20^\circ \text{ K}$  — на  $750 \text{ \AA}$ .

Мы весьма подробно и в историческом порядке изложили работы В. Gudden'a и R. Poh'l'я, шаг за шагом выяснившие детали и закономерности внутреннего фотоэлектрического эффекта. О весьма многочисленных работах других ученых нам приходится сказать вкратце; большинство из них относится к разного рода минералам. Сюда относятся работы W. W. Coblenz'a (1918 — 1923), который исследовал целый ряд минералов, соединений Bi, Mo, Tl, Pb, Sn, Ur, Ag и др. с серой. Они наблюдали при сравнительно продолжительных освещениях, а потому надо думать, что они имели дело, главным образом, со вторичным током, как это выяснил P. Pringsheim (1921). Рассмотрим работы, произведенные после 1920 г. W. C. Röntgen и А. Ф. Иоффе опубликовали в 1921 г. работу, которая была сделана гораздо раньше; ее первая часть появилась еще в 1913 г. Она посвящена вообще вопросу о проводимости кристаллов NaCl при различных условиях. Не освещенный бесцветный кристалл обладает весьма малой проводимостью, которая сперва быстро, а затем медленно понижается до 0,002 первоначальной величины. Если затем анодную пластинку соединить с землей, то получается обратный, поляризационный ток, который сначала почти равен начальному прямому току и затем также быстро спадает. С повышением температуры проводимость увеличивается. Освещение лучами солнца, лампы Нернста или ртутной дуги никакого влияния не имеет. Освещение рентгеновыми лучами мало повышает электропроводность (на 10 — 50%), и это повышение исчезает через несколько часов. Но фотоэлектрическая проводимость, вызванная лампой Нернста, оказывается колоссально увеличенной после освещения рентгеновыми лучами; это влияние последних сохраняется годами, если пластинку сохранять в темноте, но она исчезает в течение одного часа при нагревании до  $350^\circ$ . В монохроматических лучах кристалл, «подготовленный» (активированный) лучами Рентгена, обнаруживает весьма резкий, селективный максимум около  $4620 \text{ \AA}$ , который, после продолжительного освещения, особенно ультрафиолетовыми лучами, перемещается в сторону коротких волн. Спектр поглощения такого кристалла имеет полосу между  $4340$  и  $4860 \text{ \AA}$ , но без резкого максимума. Естественные голубые кристаллы NaCl обнаруживают те же явления, как освещенные лучами Рентгена, но остающаяся в темноте проводимость у них меньше. Максимум находится около  $5150 \text{ \AA}$  и притом вне полосы поглощения ( $5500$  до  $6500 \text{ \AA}$ ). Чувствительность не уменьшается, если окраску уничтожить нагреванием. W. C. Röntgen и А. Ф. Иоффе исследовали и другие вещества. NaCl, освещенное катодными лучами или лучами  $\gamma$ , сильвин и плавиковый шпат, освещенное лучами Рентгена, также обнаруживают фотоэлектрическую проводимость.

Рассмотрим еще ряд работ других авторов. Nassari (1912) заметил, что проводимость толуола увеличивается при освещении; то же самое

нашли La Rosa и Cavallaro (1913) для целого ряда жидкостей, при чем в этиловом эфире и в бромистом метиле внутренний эффект преобладает над внешним. Н. Rose (1921) исследовал призматические кристаллы кино-вари в приблизительно монохроматическом, поляризованном свете. Эти кристаллы обладают плеохроизмом, в тесной связи с которым находится и фотоэлектрическая проводимость, зависящая от направления электрического вектора луча, от направления самого луча и от направления внешнего поля. Максимумы проводимости для лучей обыкновенного и необыкновенного находятся на расстоянии 60 Å друг от друга, и настолько же сдвинуты соответствующие полосы поглощения. В направлении отсутствующего плеохроизма имеется только один максимум проводимости. С повышением температуры растет фотоэлектрическая проводимость киновари; максимальное действие около 6000 Å; оно при 63° в 8 раз больше, чем при 21°. F. Kaempff (1921, 1922) исследовал HgJ<sub>2</sub> и S. В обоих случаях получалась униполярная проводимость, если освещалась только часть вещества, прилегающая к одному из платиновых электродов. При помощи особых зонд определялось распределение потенциала внутри испытуемого вещества, при чем для HgJ<sub>2</sub> оказалось, что около электродов образуются слои с большим сопротивлением. Автор объясняет наблюдаемые явления тем, что часть электронов, освобожденных действием лучей, присоединяется к нейтральным молекулам, образуя отрицательные ионы.

Н. Soulan (1921) исследовал проводимость флюоресцирующих жидкостей. Он нашел, что кратковременное освещение влияния не имеет, но продолжительное освещение меняет проводимость; лучи пропускались сперва через раствор квасцов, чтобы задержать инфракрасные лучи; источником служила 200-свечная полуватная лампа. Приводим некоторые результаты;  $n$  — число миллиграмм флюоресцирующего вещества в одном литре раствора,  $\delta$  — максимальное относительное изменение проводимости,  $T$  — время в часах.

Вещество.	Растворитель.	$n$	$\delta$	$T$
Эскулин.	CH <sub>3</sub> HO	50	0,030	129
»	»	20	0,035	114
»	»	0,01	0,107	72
»	»	0,005	0,094	57
»	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HO	0,01	0,128	75
Эозин	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> HO	0,01	0,127	75
»	H <sub>2</sub> O	0,01	0,035	57
Сернокислый хинин.	H <sub>2</sub> O	0,01	0,033	60

Автор дает следующую формулу для проводимости  $C$ , как функции времени  $t$ :

$$\lg(C' - C) = b - at \dots \dots \dots (21)$$

где  $C'$  предельная проводимость,  $a$  и  $b$  постоянные; при больших  $n$  постоянная  $a$  уменьшается. Как видно, изменение проводимости доходит до 12,8%.

Первые работы Gudden'a и Pohl'я (1920) привели E. Rupp'a (1923) к мысли, что во время лучеиспускания предварительно возбужденного фосфоресцирующего вещества должна меняться его электропроводность, особенно если ускорить выделение света нагреванием или действием красных лучей. Такое явление действительно обнаруживается, при чем увеличение проводимости строго пропорционально количеству запасенной лучистой энергии (Lichtsumme). Этим можно воспользоваться для измерения названного запаса, что и удалось сделать для двух фосфоресцирующих веществ.

G. Szivessy и K. Schaefer еще в 1911 г. нашли увеличение проводимости парафинового масла при его освещении. S. Timpanago открыл то же явление для рицинового масла.

L. Grebe (1923) нашел, что проводимость серы увеличивается при ее освещении рентгеновыми лучами, при чем сила тока пропорциональна приложенному напряжению. Проводимость пропорциональна интенсивности освещения и меняется в зависимости от длины волны лучей так, как меняется ионизация воздуха. Моноклиническая сера и без освещения проводит лучше, чем ромбическая; увеличение проводимости при освещении также больше для первой.

Из работ последних двух годов упомянем прежде всего об интересном исследовании J. Binge'я (1924) естественных, а также искусственно окрашенных кристаллов NaCl. Для освещения служили спектрально разложенные лучи накаленной вольфрамовой проволоки; распределение энергии в ее спектре было определено. Кристалл помещался между двумя электродами, соединенными с электрической машиной с параллельно введенным конденсатором, так что напряжение могло быть доведено до 50 000 вольт/см. Оказалось, что уменьшение силы тока со временем вызывалось возрастанием внутреннего обратного поля, которое пропорционально силе света и еще действующего напряжения. Действие обратного поля можно исключить, экстраполируя ко времени нуль. В этом случае получается точная пропорциональность между фотоэлектрическим током и напряжением, вплоть до 50 000 вольт/см. и также между током и силой света. Если освещать только часть кристалла, то сила тока пропорциональна этой части. Наконец, автор приходит к выводу, что в кристалле появляется ток проводимости, а не простое поляризационное смещение электронов. V. P. Barton (1924) исследовал  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; он нашел, что при продолжительном освещении сила тока пропорциональна корню квадратному из силы света.

Выше были приведены результаты исследования W. C. Röntgen'a и A. Ф. Иоффе над различными кристаллами NaCl. Эти исследования продолжил Z. Gyulai (1925) более усовершенствованным методом; особенно важно, что он, после каждого действия лучей короткой длины волны, подвергал кристалл освещению красными лучами и тем возвращал кристалл к его начальному состоянию. Измерялись фотоэлектрические токи, отнесенные к одинаковой энергии падающих лучей между 2540 и 6800 Å. Оказался селективный максимум около 4700 Å для кристаллов, получивших предвари-

тельно желтоватую окраску под влиянием рентгеновых лучей. Каждое освещение лучами краткой длины волны увеличивает чувствительность к лучам большей длины волны; вот это-то изменение и уничтожалось каждый раз под влиянием красных лучей. Во второй работе (1925) автор исследует поглощение лучей в кристалле до и после его освещения фотоэлектрически действующими лучами. Оказалось, что последние вызывают уменьшение максимального селективного поглощения и в то же время расширение самого поглощения в сторону длинных волн. Предварительно действовавшие рентгеновы лучи вызывают в кристалле возникновение мельчайших «центров» поглощения, которые и возбуждаются действием лучей сравнительно краткой длины волны. Оказывается возможным отделить друг от друга абсорпцию возбужденных и не возбужденных центров; в крайнем случае до 60% всех центров возбуждаются. Возбуждение центров вызывает расширение абсорпции в сторону лучей с более длинными волнами. Интегральное поглощение, повидимому, не меняется. Наконец, автор находит, что действие красных лучей, возвращающее кристалл к прежнему состоянию и вызывающее «положительный» ток (см. выше работы Gudden'a и Pohl'я) также происходит квантовым поглощением лучистой энергии. Н. Lenz (1925) опубликовал весьма интересную, но еще не вполне оконченную работу о явлении Hall'a (т. V, гл. XVI, § 11) в алмазе и в ZnS, в которых вызван фотоэлектрический ток. Магнитное поле располагалось перпендикулярно к направлению приложенного электрического поля, т.-е. фотоэлектрического тока. Для алмаза оказалось, что эффект Hall'a меняет свой знак, но не меняет величины, когда направление магнитного поля меняется; он строго пропорционален напряжению магнитного поля и растет сперва пропорционально приложенному напряжению, а затем делается постоянным (около 4500 вольт/см). Н. Lenz развивает теорию явления Hall'a в кристаллах, которая ему дает возможность из опытных данных вычислить среднюю длину пути  $x$  электронов внутри кристалла, время  $t$  пробега среднего пути и скорость  $v$  электрона в конце этого пути, считая ее равной нулю вначале. Он находит для алмаза:

$$t = 10^{-12} \text{ сек.} \quad x = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ см.} \quad v = 6,8 \cdot 10^6 \text{ см/сек.} \quad \dots (22)$$

Так как среднее расстояние между атомами алмаза порядка  $10^{-8}$  см, то оказывается, что он освобожденный электрон проходит мимо 100 атомов прежде чем он подвергается улавливанию. Автор подробно исследует движение электронов в случае, когда половина кристалла остается в темноте. Сила фотоэлектрического тока уменьшилась при этом от 5 до 10 раз, при чем почти все падение потенциала переходит на затемненную половину кристалла. Автор исследовал также влияние температуры от  $-191^\circ$  до  $+80^\circ$ . Для алмаза сила фотоэлектрического тока остается постоянной между  $82^\circ \text{ K}$  и  $135^\circ \text{ K}$ ; начиная от  $195^\circ \text{ K}$  ( $-78^\circ \text{ C}$ ) она линейно растет с температурой. Для ZnS ток также линейно растет начиная от  $-23^\circ \text{ C}$ ; ниже этой

температуры он быстро уменьшается и доходит до нуля при температуре, которая, смотря по образцу, колеблется между  $-128^{\circ}\text{C}$  и  $-158^{\circ}\text{C}$ .

Скажем еще вкратце о фотоэлектрических явлениях в газах, частицы которых ионизируются только лучами весьма краткой длины волн  $\lambda$ , например, лучами Рентгена. Еще в 1910 г. Hughes нашел, что воздух ионизируется лучами, для которых  $\lambda < 1350 \text{ \AA}$ ; затем и некоторые другие ученые, например, Bloch (1920) приходили к выводу, что воздух ионизируется лучами ртутной дуговой лампы, для которой  $\lambda < 1800 \text{ \AA}$ . Однако, эти результаты представляются сомнительными; весьма возможно, что мы имеем здесь дело с фотоэлектрическим явлением не на молекулах газа, но на более крупных частицах пыли или иных примесей. Более вероятными представляются результаты, полученные в парах металлов. Gilbreath (1917) нашел ионизацию паров натрия, при температуре не выше  $65^{\circ}$ , под влиянием лучей вольтовой или 500-ваттной лампы, прошедших через стекло, при чем наименьшее  $\lambda$ , вероятно, находилось около  $3300 \text{ \AA}$ . E. O. Lawrence (1925) также исследовал пары натрия. Он нашел, что лучи, для которых  $\lambda > 2610 \text{ \AA}$ , не вызывают ионизации этих паров; ионизация растет с уменьшением длины волны действующих лучей. По теории Бора следовало бы ожидать предел действия лучей у  $\lambda = 2856 \text{ \AA}$ ,<sup>1</sup> которое соответствует 4,3 вольта, между тем как опыт дает  $2610 \text{ \AA}$ , т.-е. 4,7 вольта. Автор это объясняет тем, что пары при условиях опыта не одноатомны, но состоят из молекул  $\text{Na}_2$ , для диссоциации которых требуется работа, соответствующая 0,4 вольта.

Особенно интересные результаты получили J. Kunz и E. H. Williams (1923) с парами цезия, которые находились в кварцевой трубке при  $140^{\circ}$  до  $200^{\circ}$ . Оказалось, что лучи, для которых  $\lambda > 3183 \text{ \AA}$ , никакой ионизации пара не производят; этот предел совпадает с границей  $\lambda = 3184,3 \text{ \AA}$  главной спектральной серии цезия. Подобный же результат нашли P. D. Foote и F. L. Mohler (1925). На вопросе о ионизации газов рентгеновыми лучами мы не останавливаемся. Это явление было открыто еще самим Рентгеном и затем изучено многими учеными, см. т. V, гл. XIII, § 11. Заметим только, что для водорода число фотоэлектронов ничтожно мало сравнительно с числом электронов, отброшенных согласно теории Compton-Debye'sя (гл. IX), как это видно из работ W. Bothe (1923 г.).

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

- W. Hallwachs. Die Lichtelektrizität. Marx, Handbuch der Radiologie, III, p. 245—563.  
 Добавление E. Marx, p. 565—588, 1916.  
 Schweidler. Handbuch der Elektrizität u. des Magnetismus III, p. 131—191, 1914.  
 Pohl и Pringsheim. Die lichtelektrischen Erscheinungen. Braunschweig. 1914.  
 A. L. Hughes. Photo-Electricity, 1914; Die Lichtelektrizität, Leipzig, 1915.  
 A. L. Hughes. Report on Photo-Electricity. Bull. of the Nat. Research Council. Vol. 2, p. 2, № 10, 1921.

- H. S. Allen.* Photo-Electricity, London 1919.  
*Eg. v. Schweidler.* Jahrb. d. Radioact. 1, p. 358, 1904.  
*H. Kochan.* Jahrb. d. Radioactiv. 2, p. 186, 1905.  
*R. Ladenburg.* Jahrb. f. Radioactiv. 6, p. 425, 1909. (Обзор.)  
*G. Wiedmann.* Jahrb. f. Radioactiv. 19, p. 112, 1922. (Обзор.)  
*P. Pringsheim.* Ergebnisse der exakt. Naturwiss. I, p. 335. (Обзор.)  
*A. Einstein.* Ann. der Phys. (4) 17, p. 132, 1905; 20, p. 199, 1906, Phys. Ztschr. 1909, p. 185.

К § 2.

- M. de Broglie.* Journ. de Phys. (6) 2, p. 265, 1922; C. R. 172, p. 806, 1921; 173, p. 527, 1157, 1160, 1921; 174, p. 939, 1922; 175, p. 1139.  
*M. и L. de Broglie.* C. R. 172, p. 746, 1921.  
*L. de Broglie.* C. R. 173, p. 1160, 1921.  
*R. Whiddington.* Proc. Cambr. Phil. Soc. 20, p. 442, 1922; Phil. Mag. (6) 43, p. 1116, 1922.  
*A. Г. Столетов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 21, p. 59, 1889; C. R. 106, p. 1149, 1888; 108, p. 1241, 1889; Phys. Revue 1, p. 723, 1889.  
*R. Reiger.* Annal. der Phys. (4) 17, p. 935, 947, 1905; Verh. d. D. Ph. Ges. 1905, p. 123.  
*P. Lenard и S. Saeland.* Annal. der Phys. (4) 28, p. 476, 1909.  
*G. C. Schmidt.* Wied. Annal. 64, p. 708, 1898.  
*Dima.* C. R. 176, p. 1366, 1913; 177, p. 500, 1913.  
*A. Einstein.* Annal. der Phys. (4) 20, p. 203, 1906.  
*F. Krüger.* Ztschr. für Electrochemie 22, p. 365, 1916.  
*R. A. Millikan.* Phys. Rev. (2) 4, p. 73, 1914; 6, p. 55, 1915; 7, p. 18, 355, 1916; Phys. Ztschr. 1916, p. 217.  
*P. Pringsheim.* Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, p. 606.  
*A. E. Hennings u. W. H. Kadesch.* Phys. Rev. (2) 8, p. 209, 1916.  
*A. E. Hennings.* Phys. Rev. (2) 10, p. 78, 1917.  
*Ядвига Шмидт.* Ж. Р. Физ. О. 1917 г. Отдел II, стр. 10 (описание работы *Millikan'a*).  
*C. Ramsauer.* Ann. der Phys. (4) 45, p. 961, 1121, 1914; 52, p. 483, 1917.

К § 3.

- A. Г. Столетов.* См. литературу к § 2.  
*W. Hallwachs.* Phys. Ztschr. 1904, p. 489; 1906, p. 766; Ber. sächs. Ges. d. Wiss. 58, p. 341, 1906; Verh. d. D. Phys. Ges. 1906, p. 449; 1912, p. 634; Annal. der Phys. (4) 23, p. 459, 1907.  
*E. Ullmann.* Annal. d. Phys. (4) 32, p. 1, 1910.  
*G. Paech.* Annal. d. Phys. (4) 43, p. 135, 1914.  
*R. Pohl и P. Pringsheim.* Verh. d. D. Phys. Ges. 1912, p. 546; 1913, p. 111, 625; (1914, p. 336; Phys. Ztschr. 1913, p. 1112).  
*S. Werner.* Upsala Univ. Årsskrift. 1913/14.  
*G. Wiedmann и W. Hallwachs.* Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, p. 107.  
*G. Wiedmann.* Verh. d. D. Phys. Ges. 1915, p. 343.  
*A. Janitski.* Z. f. Phys. 11, p. 22, 1922.  
*H. Stücklen.* Annal. der Phys. (4) 69, p. 625, 1922.  
*W. Hallwachs.* Phys. Ztschr. 1920, p. 561.  
*M. Senda и N. Simon.* Annal. der Phys. (4) 65, p. 697, 1921.  
*R. Suhrmann.* Annal. der Phys. (4) 67, p. 43, 1922; Z. f. techn. Phys. 4, p. 304, 1923; Z. f. Phys. 13, p. 117, 1923; 19, p. 1, 1923.  
*R. J. Piersoi.* Phys. Rev. (2) 8, p. 238, 1916.  
*L. A. Welo.* Phys. Rev. (2) 12, p. 261, 1918; Phil. Mag. (6) 45, p. 593, 1923.  
*F. Krüger и E. Taege.* Ztschr. f. Elektrochem. 21, p. 562, 1915.

- F. Krüger* и *A. Ehmer*. Z. f. Phys. 14, p. 1, 1923.  
*F. G. Tucker*. Phys. Rev. (2) 22, p. 574, 1923.  
*R. Dümpelmann* и *W. Hein*. Z. für Phys. 22, p. 368, 1924.  
*K. Herrmann*. Annal. der Phys. (4) 77, p. 503, 1925.  
*R. Suhrmann*. Z. f. Phys. 33, p. 63, 1925.

К § 4.

- I. Braun*. Фотоэлектрические действия на щелочных металлах. Ducc. Bonn. 1906.  
*R. Pohl*. Phys. Ztschr. 1909, p. 339; Verh. d. D. Phys. Ges. 1909, p. 609, 715.  
*K. T. Compton* и *O. W. Richardson*. Phil. Mag. 24, p. 575, 1912; 26, p. 549, 1913.  
*R. A. Millikan* и *W. H. Souder*. Proc. Nat. Acad. Amer. 2, p. 19, 1916.  
*R. Pohl*. Elster-Geitel Festschrift, p. 192, 1915.  
*F. Gross*. Z. für Phys. 6, p. 376, 1921; 7, p. 316, 1921; 31, p. 637, 1925.  
*Mabel Frehafer*. Phys. Rev. (2) 15, p. 110, 1920.  
*H. E. Jves*. Astrophys. J. 60, p. 209, 1924.  
*H. E. Jves* и *Johnsrud*. Astrophys. J. 60, p. 231, 1924.  
*R. Gudden* и *R. Pohl*. Z. für Phys. 34, p. 245, 1925.  
*K. Farwig*. Z. für Phys. 21, p. 38, 1924.  
*B. Gudden* и *R. Pohl*. Z. für Phys. 34, p. 245, 1925.

К § 5.

- J. Elster* и *H. Geitel*. Wien. Ber. 101, p. 703, 1892; Phys. Ztschr. 1904, p. 238; 1910, p. 1212; 1912, p. 739, 852; 1913, p. 741; 1914, p. 1, 611; 1915, p. 405; 1916, p. 268; 1920, p. 361; Wied. Annal. 48, p. 625, 1893; Jahrbuch der Photogr. 1906, p. 39.  
*F. K. Richtmyer*. Phys. Rev. (1) 29, p. 561, 1909; 30, p. 385, 1910.  
*A. П. Поселюс*. Ducc. 1914; Annal. d. Phys. (4) 45, p. 1062, 1914.  
*P. Lenard* и *G. Hauser*. Heidelberg. Ber. 1912 № 12.  
*E. L. Nichols* и *E. Merritt*. Phys. Rev. 34, p. 475, 1912.  
*P. P. Koch*. Annal. der Phys. (4) 30, p. 706, 1912.  
*F. Goos*. Phys. Ztschr. 1921, p. 648; Ztschr. f. Instr. 1921, p. 313.  
*H. v. Halban* и *K. Siedentopf*. Ztschr. f. phys. Chemie 100, p. 208, 1922.  
*P. Guthnik*. Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, p. 1021; Nature 103, p. 53, 1919; Astron. Nachr. № 4976.

- P. Guthnik* и *Prager*. Veröff. d. Sternwarte Berlin-Babelsberg 1, Heft 1, 1914; Elster-Geitel Festschr. p. 652, 1915; Die Naturwiss. 1915, p. 53; Astron. Nachr. № 4763.  
*A. F. и F. A. Lindemann*. Monthly Notices 79, p. 343, 1919.  
*Kunz* и *Stebbins*. Astrophys. Journ. 49, p. 137, 1919.  
*H. Rosenberg*. Z. für Phys. 7, p. 18, 1921; Die Naturwiss. 1921, p. № 19 и 20.  
*E. Meyer*, *H. Rosenberg* и *Tank*. Arch. Sc. phys. 2, p. 260, 1920.  
*C. E. Pke*. Phys. Rev. (2) 13, p. 102, 1919.  
*Abraham* и *Bloch*. C. R. 168, p. 1321, 1919.  
*E. Steinke*. Z. für Phys. 11, p. 215, 1922.  
*Kunz*. Phys. Rev. 10, p. 205, 1917.  
*B. Szillard*. C. R. 178, p. 808, 1924.

К § 6.

- H. St. Allen*. Proc. R. Soc. 88, p. 70, 1913.  
*Hulbert*. Astrophys. J. 41, p. 400, 1915; 46, p. 1, 1917.  
*W. Seitz*. Annal. der Phys. (4) 73, p. 182, 1924.  
*J. G. Popesco*. Ann. de phys. (10) 3, p. 402, 1925 (см. p. 427); C. R. 175, p. 239, 1922.  
*Miss Seiler*. Astrophys. J. 52, p. 129, 1920.  
*Я. И. Френкель*. Ж. Ф. О. 49, p. 100, 1917; 50, p. 5, 1918; Phil. Mag. 33, p. 297, 1917.

- J. Langmuir.* J. Amer. Chem. Soc. 39, p. 1898, 1917 r.  
*Harkins.* J. Amer. Chem. Soc. 39, p. 541, 1917.  
*A. Ф. Иоффе.* Ж. Ф. О. 56, p. 451, 1924.  
*A. Ioffé и N. Dobronrawov.* Z. f. Phys. 34, p. 889, 1925.  
*A. G. Shenstone.* Phil. Mag. (6) 41, p. 916, 1921; 42, p. 596, 1921; 45, p. 918, 1923.  
*F. Horton.* Phil. Mag. (6) 42, p. 279, 1921.  
*W. Gerlach.* «Materie, Elektrizität, Energie», Verl. v. Steinkopf, 1923, p. 138.  
*P. Pringsheim.* Physikalische Berichte 2, p. 1111, 1921.  
*P. Lenard.* Annal. der Phys. (4) 8, p. 149, 1902.  
*J. J. Thomson.* Phil. Mag. (6) 20, p. 243, 544, 1910.  
*A. Sommerfeld.* Verh. d. D. phys. Ges. 1911, p. 1074; Rapport de la réunion Solvay 1911, p. 344, Paris, Gauthier-Villars, 1912.  
*P. Debye и A. Sommerfeld.* Annal. der Phys. (4) 41, p. 873, 1913.  
*F. A. Lindemann.* Verh. d. D. phys. Ges. 1911, p. 482, 1107.  
*F. Gross.* Z. für Phys. 7, p. 316, 1921.  
*P. S. Epstein.* Phys. Ztschr. 1916, p. 313; Annal. d. Phys. (4) 50, p. 815, 1916.  
*D. E. M. Jauncey.* Phil. Mag. 48, p. 81, 1924.  
*W. Bothe.* Z. f. Phys. 17, p. 137, 1923; 20, p. 145, 1923; 23, p. 214, 1924; Die Naturwiss. 1923, p. 965.  
*B. В. Базилевич.* Ж. Р. Физ. Общ. 56, p. 421, 1925; Изв. Инст. Биол. Физики, т. II, 1922.  
*O. W. Richardson.* Phil. Mag. 23, p. 263, 594, 1912; 24, p. 570, 1912; 27, p. 476, 1914; 31, p. 149, 1916; Science 36, p. 57, 1912; Phys. Rev. 34, p. 146, 1912.  
*O. W. Richardson и Rogers.* Phil. Mag. 29, p. 618, 1915.  
*O. W. Richardson и K. T. Compton.* Phil. Mag. 26, p. 549, 1913.  
*W. Wilson.* Proc. R. Soc. 93, p. 359, 1917.  
*S. Werner.* Uppsala Univ. Arsskrift. 1913/14.  
*R. Suhrmann.* Z. f. Phys. 33, p. 63, 1925; Z. f. Phys. 13, p. 17, 1923.  
*A. Becker.* Annal. der Phys. (4) 60, p. 48, 1919.
- К § 7.
- P. Pringsheim.* Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 1, p. 340, 1922 (обзор).  
*R. Pohl.* Phys. Ztschr. 1920, p. 628.  
*B. Gudden и R. Pohl.* Z. für Phys. 2, p. 181, 192, 361, 1920; 3, p. 98, 123, 1920; 4, p. 206, 1921; 5, p. 176, 387, 1921; 6, p. 248, 1921; 7, p. 65, 1921; 16, p. 42, 170, 1923) 17, p. 331, 1923; 18, p. 199, 1923; 21, p. 1, 628, 1924; 30, p. 14, 1924; 31, p. 651, 1925; 34, p. 245, 249, 1925; Phys. Ztschr. 1921, p. 529; 1922, p. 417; Z. für techn. Phys. 3, p. 199, 1922; Die Naturwiss. 1923, p. 348.  
*P. Lenard.* Ber. Heidelb. Akad. 1915 № 5.  
*W. W. Coblentz.* Bull. Bur. of Stand. 14, p. 591, 1918; 16, p. 253, 596, 1920; 18, p. 265, 586, 1922; Phys. Rev. (2) 15, p. 139, 1920; 21, p. 714, 1923; Journ. opt. Soc. Amer. 4, p. 249, 1920; J. Wach. Acad. of. Sc. 12, p. 411, 1922.  
*W. W. Coblentz и H. Kahler.* Bull. Bur. of Stand. 15, p. 121, 1919; Phys. Rev. (2) 13, p. 291, 1919.  
*W. W. Coblentz и J. F. Eckford.* Sc. Pap. Bur. of Stand. 18, p. 353, 489, 1922.  
*W. C. Röntgen и A. Ф. Иоффе.* Annal. der Phys. (4) 41, p. 449, 1913; 64, p. 1, 1921.  
*Naccari.* N. Cim. 4, p. 232, 1912.  
*La Rosa и Cavallero.* N. Cim. 6, p. 39, 1913.  
*H. Rose.* Z. f. Phys. 6, p. 174, 1921; Z. f. Krist. 56, p. 427, 1921.  
*F. Kaempf.* Annal. d. Phys. (4) 66, p. 463, 1921; Phys. Ztschr. 1922, p. 420.  
*H. Soulan.* C. R. 172, p. 581, 1921.

- E. Rupp.* Annal. d. Phys. (4) 70, p. 391, 1923; 73, p. 127, 1924.  
*G. Scivesscy* и *K. Schäfer.* Annal. d. Phys. (4) 35, p. 511, 1911.  
*S. Timpanaro.* N. Cim. (6) 24, p. 203, 1922.  
*L. Grebe.* Z. f. Phys. 17, p. 295, 1923.  
*V. P. Burton.* Phys. Rev. (2) 23, p. 337, 1924.  
*Z. Gyulai.* Z. f. Phys. 31, p. 296, 1925; 33, p. 201, 1925.  
*H. Lenz.* Annal. d. Phys. (4) 77, p. 449, 1925.  
*Hughes.* Proc. Cambr. Phil. Soc. 15, p. 483, 1910.  
*Bloch.* C. R. 1912, p. 903, 1076.  
*Gilbreath.* Phys. Rev. (2) 10, p. 166, 1917.  
*E. O. Lawrence.* Phil. Mag. (6) 50, p. 345, 1925.  
*J. Kunz* и *E. B. Williams.* Phys. Rev. (2) 21, p. 715, 1923; 22, p. 456, 1923.  
*P. D. Foote* и *F. L. Mohler.* Phys. Rev. (2) 26, p. 195, 1925.  
*W. Bothe.* Z. f. Phys. 16, p. 319, 1923; 20, p. 237, 1923.
-

## ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ.

### Фотолюминесценция.

**§ 1. Фотолюминесценция и закон Стокса.** В этой книге, посвященной достижениям физики за время от 1914 до 1925 г. (вернее до 1926 г.), мы не намереваемся излагать содержание тех из работ, появившихся за указанный период времени, которые приводили к дальнейшему развитию, если можно так выразиться, «старых» глав физики, без введения в них каких-либо совершенно новых идей или новых теорий. Мы хотим представить картину лишь того, что особенно характерно для физики после 1913 г. Здесь мы имеем на первом плане учение Бора о строении атома и учение о квантах, а также все то, что тесно связано с этими двумя фундаментальными вопросами. Им была посвящена вся первая половина этой книги, за исключением главы первой. И в этой, второй половине мы придерживаемся того же плана: мы выбираем то, что связано со словами «Бор» и «кванты». С этим планом вполне согласуется содержание глав X и XI. Из них последняя касалась вопроса, по существу не нового, и уже вошедшего в т. V. Но «Бор» и «кванты» имели огромное влияние на его развитие, дав ему новое направление. И в дальнейшем те же два слова будут нам служить путеводной звездой при выборе материала; лишь в немногих случаях мы остановимся на особенно важных достижениях физики, хотя пока еще и не связанных с теми двумя словами.

Фотолюминесценцией мы в т. II назвали возбуждение света светом, или, точнее, испускание лучистой энергии телом, на которое падает лучистая же энергия. Сюда относятся явления флуоресценции и фосфоресценции, которым во втором томе были посвящены § 2 и § 3 гл. VIII; довольно подробно были изложены также и те работы, относящиеся к флуоресценции газов и паров, которые были произведены до 1914 г. С тех пор появилось огромное число работ, дополняющих и расширяющих ранее полученные результаты. Мы рассмотрим исключительно только те из них, для объяснения которых оказалось возможным использовать современное представление о структуре атомов и учение о квантах. Они относятся почти только к явлениям фотолюминесценции в газах и парах. В 1923 г. вышло второе издание книги P. Pringsheim, «Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie» (228 страниц); эта книга была

написана во время пятилетнего пребывания автора в качестве военнопленного в Австралии, куда он приехал в 1914 г. на съезд Британской Ассоциации. К этой книге мы отсылаем читателя, интересующегося новыми работами по флуоресценции и фосфоресценции жидких и твердых тел (от стр. 91 до конца книги). Мы примем их во внимание при новом издании т. II, а здесь мы упомянем лишь то немногое, что поддается разъяснению на основании «Бор и кванты». В книге Pringsheim'a рассмотрены работы до 1922 г.; мы примем во внимание и некоторые позднейшие работы, вышедшие до 1926 г.

В первой половине этой книги, начиная от гл. II, мы познакомились с современным взглядом на механизм лучеиспускания атомом или молекулой (гл. VII); особенно важным представляется сейчас содержание гл. IX. Мы видим, что, в зависимости от распределения электронов по возможным орбитам, система, т.-е. атом или молекула, обладает различной энергией  $E$ , которая, вообще говоря, увеличивается, когда один из электронов переходит от одной из возможных орбит на другую, более удаленную от ядра того атома, в состав которого этот электрон входит. Для молекулы увеличение энергии происходит также при возрастании величины  $\frac{1}{2} K\omega^2$ , где  $K$  момент инерции,  $\omega$  угловая скорость вращения молекулы, а также при увеличении энергии интрамолекулярного движения (колебаний) атомов. Положим, что  $E_1$  и  $E_2$  два возможных значения энергии системы, т.-е. таких, которые удовлетворяют определенным квантовым условиям, и что  $E_2 > E_1$ . Чтобы перевести систему из первого состояния во второе, необходим приток извне энергии  $\eta$ , равной

$$\eta = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (1)$$

Обратный переход системы может происходить самопроизвольно, или под действием внешних причин (см. гл. II § 5), способствующих ему, увеличивающих вероятность его возникновения. Когда он происходит, то освобождается тот же запас энергии  $\eta$ , выраженный формулой (1). Эта энергия может, но не должна, появиться в виде одного кванта  $\epsilon$  энергии лучистой, так что мы имеем

$$\epsilon = h\nu = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (2)$$

Иного механизма возникновения лучистой энергии мы пока не знаем. Переход системы от  $E_2$  к  $E_1$  может и не сопровождаться лучеиспусканием, освобождающаяся энергия  $\eta$  может переходить и в другие формы энергии, например, при так называемом ударе второго рода (гл. IX, конец § 3). При устойчивом, нормальном состоянии система обладает наименьшей энергией; всякое другое мы назвали состоянием возбуждения, или, когда электрон вышел за пределы системы, — состоянием ионизации. Вся гл. IX была посвящена вопросу о возбуждении и ионизации атомов и молекул под влиянием удара электронов. В этом случае мы имеем для возбуждающей или ионизирующей энергии  $\eta$  выражение

$$\eta = \frac{1}{2} mv^2 = Ve = E_2 - E_1, \dots \dots \dots (2, a)$$

где  $m$  масса,  $e$  заряд,  $v$  скорость налетающего электрона, прошедшего разность потенциалов  $V$ . Эта энергия тратится на увеличение энергии системы, согласно (1). Если при обратном переходе системы испускается кванта  $h\nu$ , согласно (2), то мы имеем

$$Ve = h\nu. \dots \dots \dots (2, b)$$

В гл. VI § 6 мы отсюда вывели формулу (24, а), см. также гл. IX, § 1, формулу (2), для длины волны  $\lambda$  испускаемого луча

$$V \text{ (вольт)} \cdot \lambda \text{ (\AA)} = 12\,340 \dots \dots \dots (3)$$

Таким образом, с каждым лучом как бы связано определенное напряжение  $V$ , которое для видимых лучей ( $\lambda = 4000$  до  $7600 \text{ \AA}$ ) выражается немногими вольтами, а для крайних рентгеновых лучей киловольтами. Когда мы имеем дело с одноатомным газом или паром, то возбуждение сводится к переносу одного из наружных, валентных электронов от нормальной орбиты к одной из вышележащих, а ионизация — к его выбрасыванию за пределы атома. Когда электрон поднимается от нормальной орбиты на ближайшую к ней, то соответствующий потенциал  $V = V_r$  мы назвали резонансным; объяснение этого термина мы дадим ниже. Когда электрон выбрасывается за пределы атома, то потенциал  $V = V_i$  был назван ионизационным;  $V_r$ ,  $V_i$ , а также все другие потенциалы, соответствующие поднятию валентного электрона на промежуточные орбиты, были названы критическими.

Мы сочли нужным напомнить кое-что из гл. IX в виду того, что все существенное из только-что изложенного непосредственно прилагается к явлениям фотолюминесценции. Там изменение состояния системы вызывалось ударом прилетающего извне электрона и протекало согласно формуле (2, а). Здесь же увеличение энергии системы происходит на счет притекающей извне лучистой энергии  $\eta$ , при чем остаются в силе формулы (1) и (2). Из них последняя относится к тому случаю, когда система, переведенная от состояния первого (энергия  $E_1$ ) в состояние второе ( $E_2$ ), затем непосредственно, т.-е. сразу возвращается в первое, не останавливаясь на состояниях промежуточных. Ясно, что фотолюминесценция может быть вызвана в данном веществе только такими лучами, которые этим веществом поглощаются, т.-е. соответствуют линиям или полосам его спектра поглощения. Итак, существует ясная параллель между явлениями фотолюминесценции, т.-е. свечения под влиянием света, и явлениями, рассмотренными в гл. IX. Однако, пожалуй, еще более глубокая параллель или аналогия существует между явлениями фотолюминесценции и теми фотоэлектрическими явлениями, которым была посвящена гл. XI, и которые сводятся к тому, что притекающая лучистая энергия тратится уже не на поднятие электрона с одного уровня энергии на другой, или на иное изменение энергии системы от  $E_1$  до  $E_2$  (изменение энергии вращения или интрамолекулярных колебаний атомов), но на вырывание электрона из атома или молекулы согласно формуле (1) гл. XI. Таким образом, можно сказать, что явления фотоэлектриче-

ские представляют как бы нечто предельное по отношению к явлениям фотолюминесценции. Мы в дальнейшем будем отличать фотолюминесценцию в газах, подробное изучение которой началось сравнительно недавно, и объяснение которой при помощи «Бора и квант» вполне возможно, и ф.-л. в жидких и твердых телах, т.-е. флуоресценцию и фосфоресценцию. Напомним только, что флуоресценция есть свечение только во время освещения, а фосфоресценция — свечение, продолжающееся после освещения, иногда в течение весьма долгого времени.

В т. II мы познакомились с знаменитым законом Stokes'a, который заключается в том, что длина волны  $\lambda$  лучей, испускаемых при флуоресценции, больше длины волны  $\lambda_0$  лучей, притекающих извне и вызывающих флуоресценцию. Как объяснить этот закон, а также те редкие исключения, которые он, однако, допускает? В гл. X мы познакомились с квантовой теорией света; в гл. XI, § 1 были приведены три закона фотоэлектрических явлений и показано, что эти законы, непонятные с точки зрения волновой теории света, оказываются легко объяснимыми, т.-е. логически необходимыми, если исходить из представлений квантовой теории лучистой энергии. Теперь перед нами второй пример, вполне аналогичный первому. Требуется объяснить такое явление: на тело падают лучи определенной длины волны  $\lambda_0$ , а частицы этого тела испускают лучи другой длины волны  $\lambda$ , при чем, с редкими исключениями,  $\lambda > \lambda_0$ . Такое явление совершенно непостижимо, если основываться на волновой теории. Действительно можно понять, что энергия колебательного движения передается атомам или молекулам, которые сами, или части которых (например, электроны), играют роль резонаторов (т. II, акустика), испускающих затем поглощенную ими энергию. вполне понятно, что испускаемая энергия количественно может быть меньше той, которая поглощена данным веществом, так как часть поглощенной энергии может быть израсходована и на нечто другое, например, на тепловое движение атомов или молекул. Но непонятно, почему испускаемая лучистая энергия качественно отличается от поглощенной, почему могла измениться, а именно уменьшиться, частота колебаний. Мы знаем, что резонатор поглощает только те колебания, которые по частоте соответствуют его собственным, возможным колебаниям, и те же самые колебания он затем испускает (закон Кирхгофа, т. II). Уменьшение числа колебаний, и притом нередко громадное, остается необъяснимым; ультрафиолетовые и даже рентгеновы лучи могут, при флуоресценции, вызывать лучи желтые.

Перейдем к квантовой теории лучистой энергии. Летят отдельные кванты  $\epsilon_0$ ; дробь, пули, ядра и чемоданы (гл. X). Часть энергии  $\epsilon$ , заключающаяся в кванте, тратится на переход системы от одного состояния в другое, при чем энергия системы увеличивается от  $E_1$  до  $E_2$ ; остальная часть расходуется на какую-либо другую работу  $P$ , например, на увеличение теплового движения или на химическую работу. Таким образом мы имеем

$$\epsilon_0 = E_2 - E_1 + P. \dots \dots \dots (4)$$

Когда система возвращается к своему прежнему состоянию, то энергия  $E_2 - E_1$  испускается в виде кванты  $\varepsilon$ , так что

$$\varepsilon = E_2 - E_1 \dots \dots \dots (4, a)$$

Таким образом

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - P, \dots \dots \dots (4, b)$$

откуда

$$\varepsilon < \varepsilon_0 \dots \dots \dots (4, c)$$

Переведем все это на язык волновой теории, положив  $\varepsilon_0 = h\nu_0$  и  $\varepsilon = h\nu$ ; тогда (4, b) дает  $h\nu = h\nu_0 - P$ , или

$$\nu = \nu_0 - \frac{P}{h} \dots \dots \dots (5)$$

Ясно, что

$$\nu < \nu_0, \dots \dots \dots (6)$$

а это и есть закон Стокса. Вводя  $\nu = c:\lambda$  и  $\nu_0 = c:\lambda_0$ , где  $c$  — скорость света, получаем из (5):

$$\frac{c}{\lambda_0} - \frac{c}{\lambda} = \frac{P}{h},$$

откуда

$$\lambda = \lambda_0 \frac{1}{1 - \frac{P\lambda_0}{hc}} \dots \dots \dots (7)$$

Ясно, что

$$\lambda > \lambda_0 \dots \dots \dots (8)$$

Это иное выражение закона Стокса, непосредственно вытекающее из формулы (6). Только при  $P=0$  мы получаем  $\nu = \nu_0$  и  $\lambda = \lambda_0$ . Мы увидим ниже, как объясняются редкие случаи отступления от закона Стокса, наблюдаемые на не-одноатомных веществах. Мы видим здесь новый случай торжества квантовой теории света и подтверждение той характеристики борьбы двух теорий, которая была дана в § 2 гл. X.

Мы предположили, что прилетающая кванта  $\varepsilon_0$  целиком расходуется согласно формуле (4). Однако, мы уже познакомились и с таким случаем, когда часть энергии  $\varepsilon_0$  тратится на работу, переходя в энергию движения электрона, свободного или весьма слабо связанного с атомом или с молекулой, а остальная часть продолжает двигаться в новом направлении в виде кванты  $\varepsilon < \varepsilon_0$ . Это эффект Комптона, которому были посвящены §§ 6, 7 и 8 гл. X.

**§ 2. Фотолюминесценция в одноатомных газах. Теория.** Наиболее простой, с точки зрения теоретического объяснения, представляется фотолюминесценция в одноатомных газах, которые дают линейные спектры испускания и поглощения (гл. V). Если некоторые из таких газов освещать белыми лучами, то в наиболее простом случае мы открываем внутри газа лучеиспускание, которое удобнее всего наблюдается по направлению, перпендикулярному к направлению возбуждающих лучей, при чем испускаемый свет соответствует головной (первой со стороны больших длин волн) линии главной серии ( $1s - 2p$ ) спектра испускания данного газа. Само собой разумеется, что этот же луч поглощается газом. Мы имеем здесь, так сказать, идеальный случай фотолюминесценции, а именно случай чистого

резонанса, когда  $\lambda = \lambda_0$ . Объяснение в этом случае простое. Кванта  $\epsilon_0$  целиком расходуется на работу поднятия валентного электрона от нормальной орбиты на ближайшую к нему из возможных орбит; при возвращении электрона к нормальной орбите испускается кванта  $\epsilon = \epsilon_0$ , так что на языке волновой теории мы получаем  $\lambda = \lambda_0$ . Здесь атом играет роль простого резонатора. Теперь понятно, почему потенциал  $V_r$ , соответствующий по формуле (3) лучу  $\lambda_r = \lambda_0$ , называется резонансным. Для паров ртути резонансный потенциал приблизительно равен 4,9 вольта, что по формуле (3) соответствует яркому лучу

$$\lambda_r (\text{Hg}) = 2536,7 \text{ \AA} \dots \dots \dots (9)$$

спектра ртути. В дальнейшем мы все длины волн будем выражать в онгстремах, опуская обозначение  $\text{\AA}$ . Для натрия соответствующую роль играет дублет  $D_1$  и  $D_2$ . Чтобы возникло простое явление чистого резонанса, необходимо, чтобы луч длины волны  $\lambda_r$  действительно содержался в лучах возбуждающих. Казалось бы, что это условие удовлетворено, если за первичный источник принять тот же газ или пар (например, пары ртути), светящийся под влиянием электрических разрядов. Однако, дело усложняется тем, что спектр испускания состоит из линий, имеющих нередко значительную ширину, что, как известно, объясняется, между прочим, принципом Доплера (т. II). Для возбуждения атома необходим луч строго определенной длины волны, соответствующий центральной части спектральной линии, испускаемой источником первичных лучей. Но как раз эта центральная часть нередко отсутствует вследствие самообращения, когда лучи, возникающие в наиболее возбуждаемой или наиболее горячей, средней части источника, должны пройти через наружные части, менее раздраженные или холодные, где центральная часть спектральной линии подвергается поглощению. В этом случае первичные лучи уже не в состоянии вызвать флуоресценции, в данном случае — чистого резонанса, в испытуемом газе или паре. Это неудобство может быть устранено, если в первичном источнике, при помощи магнита, придвинуть светящуюся полосу к самой стенке сосуда.

Рассмотренный нами чистый резонанс наблюдается сравнительно редко. Целый ряд обстоятельств может ввести разного рода осложнения; обратимся к рассмотрению главнейших из них.

1. Положим сперва, что первичный источник содержит луч, соответствующий не первой, но одной из дальнейших линий главной серии  $1s — mp$  испытуемого вещества. Тогда в атомах последнего произойдет поднятие валентного электрона от нормальной орбиты не на ближайшую, но на одну из дальнейших возможных орбит. Если, в этом случае, электрон возвратится прямо к нормальной орбите, то мы, очевидно, опять получим  $\lambda = \lambda_0$  и будем иметь дело с чистым резонансом. Но электрон может возвратиться к нормальной орбите также отдельными скачками через ряд промежуточных орбит. В этом случае мы будем наблюдать целый ряд линий в спектре флуоресцирующего газа, при чем эти линии вообще могут принадлежать различным другим сериям, т.-е., например, первой или второй побочной сериям. Но так

как в различных атомах движение возвращающегося электрона может быть различное, то ясно, что одновременно появляются все, при данных условиях, возможные линии, а между ними и резонансная линия, длина волны которой равна длине волны первичного луча. Такой спектр следовало бы назвать резонансным; однако, R. W. Wood дал это название более сложному случаю фотолуминесценции в неоднoатомных газах, а именно в парах иода.

**2.** По мере повышения температуры испытуемого газа или пара, а следовательно и увеличения плотности последнего (например, паров металла), увеличивается ширина испускаемой спектральной линии, на основании принципа Доплера. Если первичные лучи проходят через пар в виде тонкого пучка, то, при невысокой температуре, получается в паре свечение только вдоль этого пучка. Но, при более высокой температуре, лучи, исходящие от этого пучка во все стороны, с своей стороны вызывают свечение окружающего пара; светящаяся полоса расширяется и, наконец, как бы заполняет весь сосуд. В то же время увеличивается поглощательная способность пара, вследствие чего длина светящейся части уменьшается и, наконец, при достаточно высокой температуре, концентрируется до тонкого слоя около того места стенки сосуда, где первичные лучи в него вступают. Таким образом внутреннее, объемное свечение превращается в свечение поверхностное.

**3.** Если, при более высокой температуре, мы имеем густой пар, частицы которого близки друг к другу, то может случиться, что, вследствие их взаимодействия, происходит искажение орбит электронов. Вследствие этого несколько меняются значения энергий  $E_1$  и  $E_2$  в формуле (2), а следовательно и длина волны испускаемого света. Тогда не только центральная часть линии первичного луча, но и другие ее части смогут вызвать резонансное лучеиспускание, что также вызовет расширение линии спектра фотолуминесценции. Свечение пара будет вызвано даже в том случае, если в первичном свете, вследствие самообращения, будет вполне отсутствовать центральная часть.

**4.** Когда электрон поднят от нормальной орбиты на одну из вышележащих, то он не немедленно возвращается к нормальной орбите, но остается на вышележащей в течение некоторого времени, которое можно назвать временем задержки (по-немецки *Verweilzeit*); оно, повидимому, порядка  $10^{-8}$  сек. Если пар весьма малой плотности, так что среднее расстояние частиц друг от друга, а следовательно и средняя длина пути, велики, тогда и среднее время между двумя столкновениями частицы с другими частицами сравнительно велико. Допустим, что оно больше времени задержки. Тогда атом, возбужденный первичными лучами, в большинстве случаев, не подвергнется столкновению, а следовательно и никаким изменениям. В этом случае получается точный резонанс, особенно когда первичный пучок в высокой степени монохроматичен. Но если, при более высокой температуре, пар обладает большой плотностью, его атомы находятся близко друг к другу и средняя длина пути весьма мала, то время между двумя столкновениями будет меньше времени задержки, и возбужденный атом может подвергнуться

целому ряду столкновений, пока электрон находится на орбите, сравнительно далекой от ядра атома. При этом произойдут искажения орбит, не одинаковые для различных атомов, вследствие чего спектральная линия (см. п. 3) окажется расширенной или даже превращенной в полосу. Это может иметь место и в том случае, когда спектральная линия первичного луча весьма тонкая, т.е. возбуждающий свет в высокой степени монохроматичен.

**5.** Если первичный луч соответствует одной из линий главной серии спектра испытуемого газа, но не головной, т.е. не лучу  $1s - mp$  при  $m > 2$ , то, как мы видели (п. 1), можно ожидать появления ряда других линий в спектре испускания. Весьма интересным представляется, однако, тот случай, когда электрон, приподнятый на более высокую орбиту, может возвратиться только непосредственно к нормальной орбите, так как промежуточные переходы «запрещены» принципом отбора (гл. III, § 6). В этом случае мы также имеем случай чистого резонанса.

**6.** В рассмотренных случаях, строго говоря, никакой действительной абсорпции первичных лучей не происходит, так как вся притекающая лучистая энергия вновь испускается в виде такой же энергии, и не проходят ее превращения в другие формы. Однако, возможен и другой случай, который особенно тогда реализуется, когда к испытуемому газу примешан другой газ, и когда время задержки того же порядка, как и время между двумя столкновениями. Тогда при столкновении возбужденного атома с другими атомами или частицами может произойти удар второго рода (гл. IX, § 3), при котором электрон возбужденного атома возвращается к своей нормальной орбите, но освобожденная при этом энергия распределяется между двумя столкнувшимися частицами, переходя в кинетическую энергию их движения, т.е. в энергию тепловую. В этом случае перед нами действительная абсорпция первичных лучей.

**7.** Мы предполагали, что имеем дело с одноатомным газом или паром и все вышеизложенное, понятно, только к этому случаю относится. Однако, возможно, что в газе, который мы имеем право считать за одноатомный, хотя бы потому, что для него отношение двух теплоемкостей  $k = c_p : c_v = 1,666\dots$  (т. I и III), в действительности содержатся также и молекулы, состоящие из двух, или даже большего числа атомов. Это может иметь место в двух случаях. Во-первых, могут при определенных условиях (возбуждение, ионизация) в самом испытуемом газе возникнуть двуатомные молекулы; такие случаи у нас уже встречались, и нам приходилось допускать возможность возникновения хотя бы и мало устойчивых молекул  $Hg_2$  и  $He_2$ . Второй случай возможен, когда испытуемый газ недостаточно тщательно очищен, так что в нем есть примеси посторонних веществ, или когда мы сами к нему примешиваем какой-либо другой газ. В этом случае могут также, при особых условиях (см. выше), возникнуть мало устойчивые соединения атомов испытуемого газа с атомами или даже с молекулами примеси. В обоих случаях мы имеем дело уже не только с одноатомным газом, но также и с двух- и многоатомным. Тогда приходится учитывать энергии вращательного и интрамолекулярного движений,

и весь вопрос усложняется так, как при переходе от линейных спектров к полосатым (гл. V и VII).

**§ 3. Опытное исследование фотолюминесценции в одноатомных газах.** Изложив теоретические соображения, основанные на том, что мы сокращенно назвали «Бор и кванты», переходим к рассмотрению опытного материала, относящегося к парам металлов, а также к гелию. Наиболее многочисленные исследования произведены над парами ртути и натрия; их мы прежде всего и рассмотрим.

Заметим, что в т. II, гл. VIII, § 2 были довольно подробно изложены работы R. W. Wood'a и др.

I. Ртуть. Резонансная линия имеет длину волны  $\lambda_r = 2536,7$ , см. (9), ее символ  $1S-2p_2$ . При комнатной температуре, когда давление паров ртути не доходит до 0,002 мм, можно наблюдать (фотографировать) резонанс этой линии. Ее центральная часть в первичных лучах так сильно поглощается, что интенсивность этой части уменьшается до половины на протяжении 5 мм внутри пара указанного слабого давления, а следовательно и ничтожно малой плотности. Она имеет сложное строение и состоит, как показал R. W. Wood (1925), из пяти линий. Прежние опыты показали, что две из них проявляются не только в спектре поглощения, но и в спектре резонансного излучения. Надо думать, что две линии поглощаются и испускаются не одними и теми же атомами ртути, но различными атомами, структуры которых, по каким-либо причинам, немного отличаются друг от друга, вследствие чего и уровни энергии у них не вполне одинаковы. При 100°, когда упругость паров равна 0,276 мм, и объемное свечение уже перешло в поверхностное, двойственность линии все-таки еще существует. Если к парам ртути примешать воздух, то в абсорбционном спектре двойственность исчезает, а резонансное свечение быстро ослабляется, так что при давлении воздуха в 12 мм его яркость понижается до 20% яркости в чистых парах. С. Füchtbauer (1920) открыл, что если пары Hg одновременно освещать ртутными же линиями 5461, 3131 и др. и резонансной линией 2536,7, то и первые линии появляются в спектре флуоресценции паров. Очевидно, что мы имеем здесь случай, когда электрон, поднятый резонансным лучем от нормальной орбиты до соседней, затем другими лучами поднимается до более высоких уровней энергии.

Рассмотрим ближе влияние примесей к парам ртути. Повидимому, это влияние может быть двоякое: во-первых, то ослабление фотолюминесценции, о котором только-что было сказано (примесь воздуха), и которое происходит от того, что уже возбужденные атомы не переводят поглощенную ими световую энергию в таковую же, но передают ее атомам или частицам примешанного газа, когда последние с ними сталкиваются, а, может-быть, только к ним приближаются. Второй случай характеризуется тем, что линии как в спектре поглощения, так и в спектре флуоресценции, значительно расширяются, что указывает на искажение нормальных орбит электронов в еще не возбужденном атоме, вызванное частицами при-

меси. Такой случай наблюдается, когда к парам ртути примешан один из благородных газов, напр. гелий или аргон; эти газы обладают слабым внешним электрическим полем. Если для освещения паров ртути пользоваться широкой линией, которую испускает ртутная дуговая лампа, то в этой линии, вследствие самообращения, почти всегда отсутствует самая главная, центральная часть. Тем не менее, резонансная линия света флуоресценции делается все более яркой и более широкой, если увеличивать количество примешанного благородного газа, так как при этом увеличивается искажение нормальных орбит электронов, так что фотолуминесценция вызывается частями возбуждающей линии, все более и более удаленными от ее центра. При 5 мм Ag линия флуоресценции вдвое ярче, чем при 3 мм; при 300 мм Hc яркость более чем в четыре раза превышает яркость в чистых парах ртути.

В первом из двух случаев (воздух) мы имеем дело с ударами второго рода. То же самое относится к случаю, когда к парам ртути примешаны пары другого металла, у которого резонансный потенциал меньше, чем у ртути. Тогда возбужденный атом ртути может, при ударе, передать свою энергию атому примеси, который сам переходит в возбужденное состояние, а затем излучает свойственную ему спектральную линию. Такие случаи наблюдали J. Franck и его ученики, примешивая к парам ртути, напр., пары Tl или Ag, и, освещая смесь резонансной линией ртути, они в спектре флуоресценции находили линии спектра Tl или Ag. Такие же результаты были получены с парами Pb, Bi и Cd. Мы здесь имеем случай сенсibilизированной флуоресценции, когда линии данного вещества появляются благодаря присутствию другого вещества. При более высокой температуре возможен, однако, и такой случай: возбужденный атом ртути передает при столкновении атому примеси, напр. Cd, не только свою оптически приобретенную энергию, но и часть своей энергии поступательного движения, при чем атом примеси возбуждается настолько, что при излучении он дает линию, которой соответствует более высокий потенциал, чем резонансный потенциал атома ртути.

Возвращаясь еще раз к первому случаю влияния примеси, напр. воздуха, когда с увеличением плотности и с уменьшением времени пробега атома от одного столкновения до следующего яркость флуоресценции уменьшается, так как с возбужденным атомом происходят столкновения второго рода, при чем его энергия уже не переходит в лучистую. Добавим, что такого рода опыты, очевидно, могут привести к определению, хотя бы приближительному, времени задержки электрона, т.-е. времени, в течение которого атом остается в возбужденном состоянии. Оказалось, что время задержки порядка  $10^{-8}$  до  $10^{-9}$  сек.

Остановимся еще на некоторых исследованиях, произведенных за последние годы. Особенный интерес представляет работа G. Cario и J. Franck'a (1923) над сенсibilизированной флуоресценцией в парах Hg, к которым примешаны пары Tl или Cd, и которые освещались ртутной лампой, при чем принимались меры, чтобы действующая линия 2536,7 не

могла подвергаться самообращению. Наблюдения вполне подтвердили те вышезложенные соображения, к которым приводит понятие об ударах второго рода. Когда был применен  $\text{Pb}$ , то в спектре флуоресценции обнаружен целый ряд линий этого металла. Для большинства из них возбуждение соответствует меньшему числу вольт, чем 4,9 в., которые необходимы для возбуждения резонансной линии 2536,7 ртути. Однако наблюдались и такие линии, для которых возбуждающий потенциал, считая от основного уровня  $2p_2$ , равнялся, напр., 5,5 вольта. Когда примесь состояла из паров  $\text{Cd}$ , то получалась даже линия, потенциал возбуждения которой равен 6,3 в., так что  $6,3 - 4,9 = 1,4$  в. были взяты из энергии поступательного движения атомов. Специальные опыты с монохроматическими лучами 2536,7 показали, что столь высокий возбуждающий потенциал (6,3 в) не мог возникнуть, хотя бы и косвенно, под влиянием первичных лучей ртути, длина волны которых меньше 2536,7. Важно также, что описанный случай возможен только при высокой температуре, когда имеется большой запас энергии движения.

Энергия возбужденного атома может, при ударе второго рода, расходоваться и на химическую работу диссоциации молекулы. Это доказали G. Cario и J. Franck (1922), освещая смесь паров ртути с водородом лучами 2536,7; работа диссоциации молекулы  $\text{H}_2$  приблизительно соответствует кванте луча 3200, так что она меньше энергии возбужденного атома водорода. Присутствие атомов водорода могло быть доказано характерными для них химическими реакциями. H. A. Stuart (1925) также исследовал флуоресценцию смеси паров ртути с различными газами. Он освещал сосуд с чистыми парами ртути лучами ртутной лампы и затем направлял лучи, испускаемые этим сосудом, во второй, содержащий испытуемую смесь. Лучи второго сосуда подвергались фотометрическому исследованию. Оказалось, что  $\text{O}_2$  наиболее сильно гасит флуоресценцию ртутных паров. Если способность кислорода гасить флуоресценцию ртути принять равной 100, то для других газов получаются следующие числа:

$\text{O}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{Ar}$	$\text{He}$
100	80	70	20	10	1,3	0,2	0,02.

H. Korfemann (1924) наблюдал явление сенсibilизированной флуоресценции в смесях паров ртути с парами свинца или висмута при температуре около  $950^\circ$ , освещая их резонансной линией 2536,7 ртути. Он обнаружил в случае паров  $\text{Pb}$  линии 3683,60 — 4057,97 — 3639,71 — 2873,40 и 2833,17; это как раз те линии, которые на основании работ V. Thorsen'a (1923), дополненных W. Grotrian'ом (1923) о серийных линиях свинца, следует ожидать. В случае паров  $\text{Bi}$  автор нашел линии 3067,81 и 4722,72, из которых первая поглощается невозбужденными атомами висмута. Ему удалось расширить серийные линии висмута, которые нашли Kayser и Runge, и определить терм, соответствующий нормальному состоянию атома висмута; при этом вполне объясняется появление двух упомянутых линий. K. Donat исследовал смесь паров  $\text{Hg}$  и индия при  $900^\circ$ , освещенную ртутной лампой, при чем были найдены все линии спектра индия,

потенциал возбуждения которых меньше потенциала ртутной резонансной линии. Кроме того появились две слабые линии меньшей длины волны, при возбуждении которых ударами второго рода участвовала энергия движения атомов. Опыты с парами Sb и As не дали результатов. Далее, Donat нашел, что резонансное излучение ртути уменьшается до 0,25 в присутствии 60 мм Ag и совершенно уничтожается от 12 мм H<sub>2</sub>. Зато прибавка аргона чрезвычайно усиливает флуоресценцию паров Tl, примененного к парам Hg, между тем как H<sub>2</sub> ее уничтожает. Автор объясняет это явление существованием метастабильного состояния  $2p_3$  атомов аргона.

Мы до сих пор рассматривали только возбуждение паров ртути лучом 2536,7, формула которого  $1S—2p_2$ . Однако, следует ожидать аналогичных явлений под влиянием лучей 1849, т.-е.  $1S—2P$ . Опытное исследование затрудняется тем, что лучи 1849 весьма сильно поглощаются кислородом. W. Rump (1925) построил прибор, в котором на всем пути лучей воздух был заменен углекислым газом, при чем в лучах флуоресцирующих паров ртути действительно оказалась, хотя и слабая, линия 1849.

II. Натрий. Флуоресценция паров натрия была изучена многими учеными. Работы, произведенные до 1914 г., довольно подробно изложены в т. II, в особенности работы R. W. Wood'a. Не повторяя того, что содержится в т. II, добавим некоторые новые результаты и покажем, как следует понимать старые и новые, исходя из теории строения атома. Напомним, что спектр натрия состоит из дублетов и что головной дублет главной серии состоит из двух желтых линий  $D_1$  и  $D_2$ , длины волн которых

$$\lambda(D_1) = 5896,16 \quad \lambda(D_2) = 5890,19 \dots \dots \dots (10)$$

Второй дублет той же серии находится около

$$\lambda = 3303 \dots \dots \dots (10, a)$$

Если пары чистого натрия освещать одною из двух линий  $D_1$  или  $D_2$ , то свет флуоресценции содержит только эту одну линию, и мы имеем дело с чистым резонансом. Серийные формулы суть:  $1s—2p_1$  и  $1s—2p_2$ , при чем уровни  $p_1$  и  $p_2$  весьма близки друг другу. Но если к парам натрия примешать в небольшом количестве водород, то, при освещении одной линией, мы получаем в свете флуоресценции обе линии; до некоторого предела интенсивность второй линии растет с парциальным давлением водорода. Переход  $2p_1 \longleftrightarrow 2p_2$  исключается принципом отбора, но при столкновении возбужденного атома натрия с атомом или молекулой водорода может случиться, что принцип отбора нарушается, и атому натрия передается или от него отнимается энергия, при чем электрон переходит от одной из двух орбит  $2p_1$  и  $2p_2$  к другой. Возможно также, что происходит удар второго рода, при чем электрон возвращается к уровню  $1s$  без излучения, а его энергия переходит в энергию движения молекулы водорода, которая затем возбуждает другой атом натрия. Впрочем R. W. Wood находит, что появление второй линии D наблюдается также при повышении температуры паров натрия до 270° или 300°; однако, возможно, что и здесь явление вызывается водородом, который был окклюдирован натрием.

Если освещать пары натрия вторым дублетом (10, а), сериальная формула которого  $1s - 3p_1$  и  $1s - 3p_2$ , то излучается не только этот дублет, но также дублет  $D_1 D_2$ . В этом случае электрон, поднятый до одной из орбит  $3p_1$  или  $3p_2$ , может либо непосредственно возвратиться к орбите  $1s$ , либо сперва перейти на одну из орбит  $2p_1$  или  $2p_2$ , что несогласно с принципом отбора, а затем уже к орбите  $1s$ , причем и должны излучаться линии  $D_1$  и  $D_2$  и, кроме того, еще инфракрасная линия  $2p_{1,2} - 3p_{1,2}$ , которая, однако, запрещена и потому еще не наблюдалась; для нее  $\lambda = 7519$ . Дело, однако, еще усложняется тем, что электрон может от орбиты  $3p$  перейти также к одной из орбит  $2s$  или  $3d$ , или, по другому обозначению, от  $3_2$  к  $2_1$  или  $3_3$ . По Бору, см. гл. IV, § 1 таблицы стр. 97 и § 2, рис. 12 на стр. 100, нормальная орбита валентного электрона в атоме натрия не  $1s$ , но  $3s$ , и соответственно увеличены на число 2 все главные квантовые числа. Упомянутый рис. 12 снабжен обозначениями по этой теории Бора. Поэтому мы помещаем здесь другой рисунок из книги P. Pringsheim'a, в котором

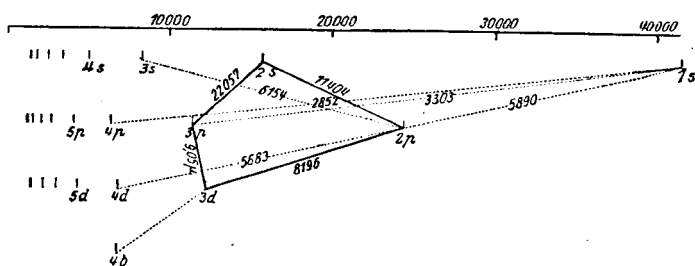


Рис. 11.

уровень основной орбиты  $1s$  находится справа, между тем как он в рис. 12 (часть I, стр. 100) находился слева и имел обозначение  $3s$ , т.е.  $3_1$ . Теперь на рис. 11 показаны те же уровни энергии, при чем прямыми линиями соединены уровни, между которыми переход электрона допускается принципом отбора. На одной горизонтали помещены уровни одинакового азимутального квантового числа, т.е., напр., от  $1s$  до  $4s$ . Числа обозначают длины волн (в онгстремах) лучей, испускаемых при соответствующих падениях электрона. Так, напр.,  $1s - 2p$  дает желтую линию 5890,  $1s - 3p$  второй дублет главной серии 3303. Переход  $2p - 3p$  не дозволен. Но из рисунка видно, что электрон может от  $3p$  возвратиться к  $1s$  через  $2s$  или  $3d$ . В первом случае должны получиться лучи  $2s - 3p$ ,  $2p - 2s$  и желтая линия  $1s - 2p$ ; первые два суть  $\lambda = 22\ 057$  и  $11\ 404$ . Во втором случае имеем, кроме той же желтой линии, еще  $3d - 3p$ , т.е.  $\lambda = 9,05 \mu$  и  $2p - 3d$ , т.е.  $\lambda = 8196$ . Из них  $\lambda = 11404$  и  $\lambda = 8196$  суть первые линии двух побочных серий; однако, их пока еще не искали в парах натрия, освещенных лучами 3303.

А. Н. Теренин (1925) произвел ряд интересных исследований, из которых до сих пор (январь 1926 г.) только первое появилось в печати; содержание остальных он любезно мне сообщил. Эти работы представляют распространение наблюдений резонансных спектров, которые до сих пор изучались только на Na и Hg, на ряд других элементов. В первой работе

А. Н. Теренин исследовал фотолюминесценцию паров Hg, Cd, Tl, Pb и Bi, вызванную определенными спектральными линиями соответствующего элемента. Источником возбуждающих лучей служила низковольтная дуга (гл. IX, § 9) в кварцевом сосуде, который во время опыта непрерывно эвакуировался; катодом служил испытуемый металл, анодом молибденовый цилиндр, при чем сила тока для различных металлов колебалась между 2,5 и 7 амперами. Для изоляции определенных возбуждающих линий служили различные светофильтры, особенно желатинные пленки, окрашенные органическими красящими веществами. Для выделения линий, для которых  $\lambda < 2500$ , применялся фокальный монохроматор. Испытуемые пары находились в кварцевой трубке; их давление было порядка  $10^{-4}$  мм. Для Hg не удалось получить линии 1849. В парах Cd получают, при освещении полным светом дуговой лампы, линии 3261 ( $1S - 2p_2$ ) и 2289 ( $1S - 2P$ ); при освещении только линией 2289 она появляется, но линия 3261 не появляется. Для Tl, при освещении дуговой лампы, появляются линии 3776 ( $2p_2 - 2s$ ), 5351 ( $2p_1 - 2s$ ), 2768 ( $2p_2 - 3d_2$ ) и 3529 ( $2p_1 - 3d_2$ ). При освещении лучом 3776 получается этот луч, а также 5351, как и следует ожидать по сериальной формуле. В парах Pb освещение линией 2833 ( $2p_1 - 2s$ ) дает эту же линию, а также линии 3640 ( $2p_2 - 2s$ ) и 4058 ( $2p_2 - 2s$ ). В Bi получают, при освещении линиями 3068 и 2277, как эти, так и линия 4723. Совместно с Н. Г. Пономаревым, А. Н. Теренин получил в парах Zn свечение линий 3076 ( $1S - 2p_2$ ) и 2139 ( $1S - 2P$ ).

Затем А. Н. Теренин произвел исследование таких элементов, пары которых при обычных условиях многоатомны, как, например, сурьма и мышьяк (нормально  $Sb_4$  и  $As_4$ ), но при высоких температурах подвергаются диссоциации. Таким путем был получен целый ряд атомных линий этих элементов и выяснена связь найденных линий между собою, что дало возможность построить часть схемы уровней энергии Sb и As. Дальнейшая работа А. Н. Теренина относится к последовательному возбуждению паров ртути, которое заключается в том, что при весьма интенсивном освещении этих паров мы в каждый момент имеем большое число возбужденных атомов, которые и остаются в этом состоянии в течение времени задержки. Такие атомы способны поглощать такие кванты других лучей спектра ртути, которые не могут возбуждать нормального атома; при этом электрон перебрасывается с того уровня, на который он был поднят первым освещением, до уровня более высокого. При обратном падении электрона должны испускаться те же лучи, которые вызвали второе возбуждение. Такое явление наблюдал F ü c h t b a u e r, но при весьма сложной обстановке. Одновременно, и независимо от R. W. W o o d'a (1925), А. Н. Теренин, пользуясь значительно более простой установкой, мог путем последовательного возбуждения получить различные отдельные линии ртутного спектра или их сочетания при полном отсутствии остальных линий. Так, например, пары ртути подвергались освещению лучами 2537 ( $1S - 2p_2$ ), при чем электрон переходил от нормальной орбиты  $1S$  (первый терм серии одиночных линий) на орбиту  $2p_2$ , от которой он, при освещении линией 4358 ( $2p_2 - 2s$ ), поднимается до уровня  $2s$  (граница триплетной серии).

От последнего он может упасть на один из уровней  $2p_1$ ,  $2p_2$  или  $2p_3$ , испуская известные ртутные линии 5461 ( $2p_1 - 2s$ , знаменитая зеленая линия), 4358 ( $2p_2 - 2s$ ) и 4047 ( $2p_3 - 2s$ ). На рис. 12 показана схема поверхностей уровня и возможных переходов электрона в атоме ртути; она построена вполне аналогично рисунку 11, который относился к атому натрия. На рис. 12 видны места уровней  $1S$ ,  $2p_1$ ,  $2p_2$ ,  $2p_3$  и  $2s$  и показаны переходы электрона, соответствующие вышеупомянутым линиям 2537, 4358, 5461 и 4047.

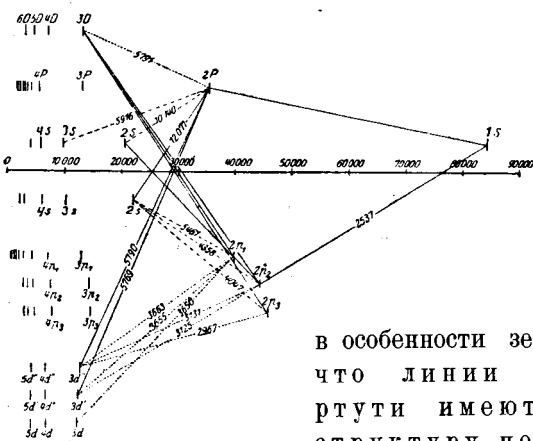


Рис. 12.

5461 состоит, по наблюдениям Janitzki, из 12 линий, яркости которых выражаются числами (1 соответствует наибольшей яркости):

$$2 - 5 - 3 - 6 - 1 - 3 - 1 - 1 - 3 - 1 - 4 - 7.$$

В этом случае нельзя говорить о главной линии и ее спутниках, так как четыре линии имеют одинаковую наибольшую яркость (1) и еще четыре не очень много слабее их (2 и 3). Теренин и Гросс нашли сперва, что, при небольшой дисперсии, в свете флуоресценции зеленая линия одиночна и что спутники совершенно отсутствуют. При большой дисперсии (пластинка Lummer'a, т. II, гл. XIII, § 11, II) эта линия распадается на несколько весьма близких друг другу линий. Остальные вышеупомянутые ртутные линии хотя и обнаруживают тонкое строение, но более простое, чем при электрическом возбуждении. Это факт весьма интересный; он показывает, что механизм возбуждения атома световыми квантами иной, и притом более простой, чем механизм при электрическом разряде. Мы возвратимся к этой работе Теренина и Гросса в главе об изотопах.

Чтобы покончить с одноатомными газами, следует еще сказать об особом случае фотолуминесценции, который открыл F. Paschen (1914) в гелии. Мы видели, гл. IX, § 4 В (стр. 287, по ошибке напечатано V вместо В), что в гелии нормальной представляется орбита  $1S$  паргелия; под влиянием электрического разряда, т.-е. удара электронов, электрон может быть поднят на орбиту  $2s$  ортогелия; сериальная формула главной серии

ортогелия  $2s — mp$ , терма  $1s$  не существует. На орбите  $2s$  электрон находится в метастабильном состоянии, ибо непосредственно возвратиться к орбите  $1S$  он, очевидно, не может. Под влиянием электрического возбуждения возможен также переход от  $1S$  к  $2S$ , при чем обратный переход сопровождается излучением. От орбит  $2S$  и  $2s$  возможны переходы к  $2P$  и  $2p$ , при чем излучаются линии  $20\,582$  ( $2S — 2P$ ) и  $10\,830$  ( $2s — 2p$ ). F. Paschen открыл такой случай несомненного оптического резонанса: в трубочке находится гелий, через который течет слабый электрический ток, так что образуются, между прочим, атомы ортогелия с электроном на орбите  $2s$ . В этой трубочке происходит весьма сильное поглощение лучей  $10\,830$ , испускаемых другой гелиевой трубкой. При давлении в  $1,5$  мм поглощение составляет  $95\%$  в слое, толщина которого  $5$  мм. F. Paschen нашел, что поглощенные лучи без заметной потери вновь испускаются, и притом равномерно во все стороны. Ясно, что луч  $10\,830$  поднимает электрон от  $2s$  до  $2p$ , усиливая возбуждение атома ортогелия, который затем испускает тот же луч при обратном переходе электрона от  $2p$  к  $2s$ . Очевидно мы имеем здесь случай чистого оптического резонанса. Луч  $20\,582$  ( $2S — 2P$ ) также поглощается возбужденным гелием, но в резонансе его заметить не удалось, что легко понять. Атомы в состоянии  $2s$  метастабильны, они сами не могут перейти в нормальное состояние  $1S$ , а потому число их относительно велико. Зато атомы в состоянии  $2S$  сами переходят в  $1S$ , а потому число таких, которые могли бы поглотить луч  $2S — 2P$  сравнительно мало. Если к He прибавить малейшее количество водорода, то поглощение и резонанс линии  $2s — 2p$  значительно ослабляется, так как при ударах между возбужденными ( $2s$ ) атомами He и молекулами  $H_2$  первые переходят от метастабильного состояния  $2s$  в нормальное  $1S$ . Весьма интересен следующий факт. Резонансная линия  $10\,830$  состоит из главной линии  $10\,830,32$  ( $2s — 2p_1$ ) и слабого спутника  $10\,829,11$  ( $2s — 2p_2$ ). Оказывается, что спутник гораздо слабее поглощается резонансной трубкой, чем главная линия. Тем не менее в резонансном свете отношение интенсивностей двух линий такое же, как в первичных лучах. Paschen объясняет это тем, что поглощенный луч  $2s — 2p_1$  должен каким-то образом вторично возбуждать излучение  $2s — 2p_2$ .

**§ 4. Фотолюминесценция в молекулах.** В одноатомных газах мы имели дело только с двумя родами энергии, а именно с внутренней энергией атома, зависящей от расположения электронов, и с тепловой энергией движения атома, при чем роль второй ограничивалась случаями ударов второго рода. В дву- и многоатомных газах мы встречаемся, кроме этих двух, еще с энергией вращательного движения целой молекулы и с энергией интрамолекулярной, т.е. колебательных движений атомов, составляющих молекулы. Отсылаем читателей к гл. VII о полосатых спектрах, в которой подробно были рассмотрены протекающие отсюда осложнения. Напомним только, что почти всякое изменение одной из трех энергий (электронной, вращательной, колебательной) влечет за собою изменение остальных двух, мало поддающееся теоретическому расчету. Кроме того, возмож-

ность диссоциации вводит еще дальнейшее усложнение. Наиболее важным является для нас тот факт, что молекулы дают не линейные, но полосатые спектры. Весьма характерным для флуоресценции молекул оказываются наблюдаемые отступления от закона Стокса: флуоресцирующее вещество испускает, между прочим, и такие лучи, длина волны которых меньше длины волны первичных, возбуждающих лучей. По теории Бора это значит, см. § 1, формулу (2), что молекула теряет при лучеиспускании больше энергии, чем она получила при поглощении первичных лучей. Такое, с первого взгляда, парадоксальное явление объясняется, вообще, тем, что, одновременно с поглощенной лучистой энергией, может перейти в испускаемую лучистую энергию часть уже существующей в молекуле другой энергии, например, интрамолекулярной, в особенности при высокой температуре, когда увеличивается число молекул, обладающих особенно большим запасом энергии колебательных движений атомов. Если вспомнить (гл. VII), что колебания могут быть гармонические и ангармонические, что вращения и колебания подвергаются квантованиям, и что изложенное в гл. VII представляет только основы теории полосатых спектров, то делается ясным, до какой степени сложными должны оказаться явления фотофлуоресценции в веществах не-одноатомных. Дальнейшие усложнения должны получиться, если принять во внимание, что возбужденная молекула может подвергаться столкновениям во время задержки электрона на той орбите, на которую он был перенесен поглощенной энергией возбуждающих лучей. Так как толчки никаким квантовым условиям не подчинены, то ясно, что молекула после толчка может находиться в весьма различных новых состояниях, что и должно отразиться на спектре флуоресценции.

Принято отличать два рода спектров флуоресценции не-одноатомных веществ. Спектры первого рода состоят из большого числа линий, которые находятся в ясной зависимости от длины волны возбуждающих лучей, так что небольшое изменение последней может совершенно изменить или даже прекратить флуоресценцию. Иначе говоря, флуоресценция вызывается только лучами определенных длин волн, способных вызвать возбуждение молекулы. Сюда относится, прежде всего, флуоресценция паров иода, исследованию которой посвящено весьма большое число работ. R. W. Wood называет такие спектры резонансными и этим же термином пользуется P. Pringsheim в своей книге. Конечно, мы здесь не имеем дело с тем чистым резонансом, с которым мы встречались раньше, и при котором испускается только луч той самой длины волны, которой обладал луч первичный. Однако, термин «резонансный спектр» все-таки приемлем в виду только-что указанной резкой зависимости от рода возбуждающего луча. Спектры второго рода суть спектры полосатые, при возбуждении которых, как мы увидим, зависимость от первичных лучей гораздо менее глубокая. Теория их весьма мало разработана; возможно, что резкой границы между двумя родами спектров и не существует. В спектрах второго рода приходится отличать два случая: полосатые спектры флуоресценции газообразных веществ и полосатые

же спектры флуоресценции и фосфоресценции жидких и твердых растворов.

Обращаемся к спектру флуоресценции паров иода, типичному резонансному спектру, по терминологии R. W. Wood'a и P. Pringsheim'y. О первых сюда относящихся работах уже было сказано в т. II, гл. VIII. Спектр поглощения иода состоит в видимой части из большого числа полос с резкими краями со стороны коротких волн. При освещении белыми лучами получается флуоресценция, спектр которой кажется обращением спектра поглощения (см. ниже). Если пользоваться монохроматическим лучом, то в спектре флуоресценции оказывается линия, соответствующая этому лучу (чистый резонанс) и, кроме того, большое число приблизительно равноотстоящих друг от друга линий, у большинства которых длина волны больше, но у некоторых и меньше длины волн луча возбуждающего; последние иногда называют анти-стоксовскими. Частица иода состоит из двух атомов, около которых вращаются 106 электронов, в том числе 14 валентных, т.-е. принадлежащих двум внешним электронным слоям. Можно допустить, что в молекуле, из 14 валентных, только один электрон может переходить от нормальной к другим возможным орбитам, кроме того ясно, что во всех невозбужденных молекулах нормальная орбита одна и та же, вернее говоря — почти одна и та же. Но зато энергия вращательного, а также энергия колебательного движения у различных молекул, в каждый данный момент, должны быть различные, меняясь при столкновениях молекул между собой. Наличие энергии вращения и колебания должны удовлетворять квантовым условиям и могут меняться лишь определенными скачками. Этим объясняется, что из белого света поглощаются все линии, входящие в состав полосатого спектра. Но все это значительно усложняет и явления флуоресценции. Когда первичный свет монохроматический, то он поглощается всеми молекулами, которые в данный момент обладают как раз подходящей энергией вращения и колебания, при чем и электрон может быть перенесен на выше лежащую орбиту. Если затем молекула вполне возвращается к начальному состоянию, то испускается возбуждавшая линия. Если же, например, энергия колебания возвращается не к начальному, а к какому-либо среднему значению, то появляется другая линия, как бы гомолог первичной, расположенная в другой полосе спектра поглощения. Если в момент возбуждения энергия колебания была больше нормальной, то может получиться линия «отрицательного порядка», длина волны которой меньше, чем у возбуждающей линии, так как молекула отдает больше энергии, чем она получила. При комнатной температуре, когда энергия колебательного движения вообще невелика, вряд ли встречаются молекулы, в которых эта энергия увеличена более, чем до второй или третьей квантовых чисел, а потому в резонансном спектре таких паров и не встречаются более 2 или 3 линии отрицательного порядка. Нечто подобное относится к энергии вращательного движения, с той, однако, разницей, что для этого движения квантовое число может, благодаря принципу отбора, меняться только на  $\pm 1$  (гл. VII). Вследствие этого каждая сервальная линия вновь

расщепляется не на целый ряд линий, но только на две линии, соответствующие двум возможным изменениям квантовых чисел вращательного движения.

Весьма трудно достичь, чтобы возбуждающая линия соответствовала только одной из весьма близких друг другу линий спектра поглощения паров иода; так, например, зеленая линия 5460,74 обыкновенной ртутной лампы покрывает не менее семи линий спектра иода. Если ее сузить на столько, чтобы она покрывала только одну линию иода, то спектр флуоресценции состоит из этой же линии (нулевого порядка, чистый резонанс) и ряда дублетов, которые можно проследить до 27-го, длины волн которого 7685,7 и 7688,5; впрочем некоторые дублеты отсутствуют по неизвестным причинам. Ясно, что при поглощении зеленой ртутной линии энергия колебаний атомов молекулы иода увеличивается на число соответствующих квант, которое может доходить до 27. Разность волновых чисел двух линий дублетов равна 5, а двух дублетов между собой около 200. R. W. Wood дает для волновых чисел  $n$  формулу

$$n = n_0 - 212,5 p + 0,637 p^2 . . . . . (11)$$

где  $p = 1, 2, 3$  и т. д. Нечто подобное же получается, если пары иода осветить одной из двух желтых линий ртути 5790,6 или 5769,6. При этом получаются 1 или 2 дублета отрицательного порядка, но расстояние дублетов не столь постоянно. Вообще можно сказать, что всякая спектральная линия видимого спектра, от красной до зеленой части, вызывает в парах иода резонансный спектр, иногда более сложного строения вследствие того, что эта линия покрывает несколько линий иода и вызывает сразу несколько резонансных спектров. Из сказанного следует, что полный резонансный спектр иода (при освещении белыми лучами) должен быть гораздо сложнее, т. е. богаче линиями, чем спектр поглощения (см. выше), так как каждая поглощенная линия дает свой резонансный спектр, состоящий из ряда дублетов.

Если к парам иода примешать гелий, то описанный резонансный спектр ослабляется, но зато появляются полосы несложной структуры; при 10 мм He резонансный спектр исчезает, остается один спектр полосатый. Объясняется это тем, что при столкновениях молекулы  $J_2$  с атомами He принцип отбора для вращательной энергии нарушается, так что делаются возможными все квантовые прыжки, а не только два ( $\pm 1$ ), благодаря которым возникают дублеты резонансного спектра. Подобным же образом влияют примеси воздуха,  $CO_2$  и паров эфира, а также пары самого иода, если они насыщены при температуре выше  $25^\circ$ . При  $-30^\circ$  флуоресценция иода делается заметной; между  $17^\circ$  и  $25^\circ$  (0,2 — 0,3 мм) она постоянна, а при дальнейшем повышении температуры быстро уменьшается вследствие столкновений молекул между собой. Повышение же температуры при постоянной плотности паров почти не влияет на флуоресценцию, пока не происходит диссоциация молекул. К энергии колебательного движения атомов выше приведенные рассуждения не относятся, так как для этой энергии принципа отбора не существует и прыжки могут происходить

на произвольное число соответствующих квант. Весьма интересно, что количество энергии, которое поглощает молекула, и которое затем выделяется ею в виде лучистой энергии, может превышать энергию, потребную для диссоциации этой же молекулы. Примером может служить флуоресценция паров иода под влиянием зеленой ртутной линии. Кванта  $\epsilon$  этой линии, поглощаемая одной молекулой  $J_2$ , равна  $3,6 \cdot 10^{-12}$  эрга (по формуле  $\epsilon = h\nu$ , где  $h$  постоянная Планка,  $\nu$  частота колебаний в зеленой линии). Если это число помножить на числа Авогадро — Милликена, то оказывается, что грамм-молекула иода поглощает 51,7 больших калорий, между тем как для диссоциации той же грамм-молекулы требуются только 34,5 больших калорий, что дает  $2,4 \cdot 10^{-12}$  эрга на одну молекулу  $J_2$ , т.е.  $\frac{2}{3}$  той энергии, которую молекула фактически поглощает. Несмотря на это, молекула не подвергается диссоциации, и притекшая энергия сперва расходуется на поднятие электрона и на увеличение энергии вращательного и колебательного движений, а затем вновь испускается в виде лучистой энергии, если только молекула не подверглась, за время между поглощением и испусканием, внешним влияниям, например, столкновениям. В последнем случае флуоресценция ослабляется, и энергия частью передается другим молекулам или атомам примешанного газа, частью расходуется на диссоциацию, при чем испускание, передача и диссоциация могут быть неодинаковые для различных молекул.

Ультрафиолетовые лучи вызывают в парах  $J_2$  полосатую флуоресценцию, о которой мы скажем в следующем параграфе. Однако, O. Oldenberg (1923) показал, что монохроматические ультрафиолетовые лучи дают совершенно такой же линейный спектр дублетов, как и зеленая ртутная линия, но этот спектр переходит, со стороны длинных волн, в спектр полосатый. Линия 1900 олова дает серию линий (дублеты не разделялись), которые можно было проследить до 35-й, длина волны которой 2173; далее начинается спектр полосатый. Кроме того можно было обнаружить 1-ю, 3-ю и 5-ю антистоксовские линии, для которых  $\lambda < 1900$ . Подобные же спектры давали линии 1849 и 1943 ртути и 1903 висмута. E. G. Dymond (1925) исследовал флуоресценцию паров  $J_2$  под влиянием линий 5086 Cd, 5218 Cu и 5893 Na, которые также дают линейные спектры описанного характера, при чем наблюдение доходило до 17-й линии положительного порядка (Cd) и до 4-й антистоксовской линии (Na). Для лучей  $\lambda < 4995$  флуоресценция прекращается; здесь начинается непрерывный спектр поглощения иода. Автор полагает, что под влиянием лучей  $\lambda < 4995$  происходит диссоциация молекулы  $J_2$  на атом нормальный и атом возбужденный, находящийся в метастабильном состоянии.

Пары брома имеют такого же рода спектр поглощения, как иод; однако резонансного спектра они не дают. Только при давлении около 0,001 мм заметна флуоресценция, но она слишком слаба, чтобы ее можно было спектрально исследовать.

В § 3 было сказано о случаях освещения паров натрия одной из линий двух первых дублетов главной серии ( $D_1$ ,  $D_2$  и дублет около 3303),

при чем рис. 11 служил для объяснения результатов, полученных для случая чистых паров Na и для случая, когда к ним примешан гелий. Оказывается, что в парах натрия весьма часто наблюдаются сложные резонансные спектры, столь характерные для двуатомных газов. Однако L. Dunoyer (1912) доказал, что тщательно очищенные пары Na дают, даже при освещении белыми лучами, флуоресценцию, состоящую только из двойной линии D. Поэтому нет сомнения, что полосатый спектр поглощения и зеленоватая флуоресценция, которые обычно наблюдаются в парах натрия, возникают не в атомах натрия, но в каких-то еще неизвестных, малоустойчивых соединениях этого металла, при возникновении которых вероятнее всего играют роль следы паров тех углеводородов, которыми приходится пользоваться при техническом получении натрия и при его сохранении. Почти все сказанное о флуоресценции паров иода относится и к флуоресценции паров такого не чистого натрия. Каждая монохроматическая линия, не покрывающая более одной линии спектра поглощения, дает резонансный спектр, состоящий из ряда линий. Странно, однако, что эти линии находятся в равных друг от друга расстояниях, не относительно частот колебаний, но относительно длин волн (около  $38A$ ).

В водороде флуоресценция не наблюдается; лучи, кванты которых достаточно велики, чтобы вызвать диссоциацию молекулы  $H_2$  (от 70 до 90 больших калорий на грамм-молекулу, т.е. 2 грамма водорода), проходят через водород без всякого поглощения, которое начинается только около  $\lambda = 1200$ , т.е. в такой области, в которой опытное исследование флуоресценции представляет большие затруднения.

**§ 5. Полосатые спектры фотолюминесценции.** В § 4 уже было сказано, что спектры фотофлуоресценции не-одноатомных веществ бывают двух родов. Спектры первого рода мы рассмотрели. Относительно спектров второго рода, полосатых, было указано, что их зависимость от рода возбуждающего луча мало отчетлива, что их теория весьма мало разработана и что следует отличать полосатые спектры, во-первых, газообразных тел и, во-вторых, жидких и твердых растворов. Обращаемся к полосатой флуоресценции газов и паров. То, что мы назвали отсутствием отчетливой зависимости флуоресценции от возбуждающих лучей, заключается в том, что возбуждение любым лучом из широкой части спектра, иногда только со стороны больших волн резко ограниченной, вызывает один и тот же спектр флуоресценции. Кроме того возбуждающие лучи часто вовсе не встречаются в этом спектре, захватывающем такие области лучей, которые сами не способны вызывать флуоресценцию. Ясно, что объяснения возникновения флуоресценции, которыми мы до сих пор пользовались, и которые всецело основывались на теории Бора, здесь неприменимы. Приходится допустить, что испускающие молекулы существенно отличаются от тех невозбужденных, которые поглощают первичные лучи. Но указать, в чем заключается происшедшая под влиянием лучистой энергии перемена, невозможно. Допустимо, напр., что молекулы подверглись ионизации, или что произошли в ней изменения химического характера, образовались, напр., молекулы комплексные.

Большой интерес представляют полосы, которые наблюдаются в флуоресцирующих парах ртути. Эти полосы появляются при всяком возбуждающем луче, для которого  $\lambda < 2500$ . Оказывается, что пары ртути обладают и в спектре поглощения полосой, край которой при большой плотности паров доходит до  $\lambda = 2540$ , а при малой плотности распадается на три полосы, из которых две примыкают к известным нам линиям 2536,7 и 1849, а третья тянется от 2346 до 2100. Приходится допустить, что в парах ртути существуют молекулы  $\text{Hg}_2$ , которые только при высокой температуре вполне исчезают, и работа диссоциации которых весьма мала. Полосы в спектре флуоресценции ртути тянутся от красной части спектра далеко внутрь фиолетовой; их не удалось разделить на отдельные линии. Около 3300 и 4850 полосы имеют максимальную, около 3600 минимальную интенсивность. Некоторая связь между этими полосами и возбуждающим лучом все-таки замечается. Если, например, для первичных лучей  $\lambda < 1900$ , то полоса 4850 сильно преобладает; при  $\lambda > 2000$  полосы 4850 и 3300 примерно одинаковой яркости. Полосы возникают также при освещении паров резонансной линией 2536,7. J. Franck объясняет это так: линия 2536,7 возбуждает атомы, которые затем могут соединиться с невозбужденными, образуя сперва гетерополярную молекулу  $\text{Hg}_2$ . Последняя переходит в нормальную молекулу  $\text{Hg}_2$ , дающую полосатый спектр, при чем переход, вероятно, обуславливается столкновениями с другими атомами. Любопытно, что в движущемся паре (при перегонке) свечение замечается в таком месте струи, которое находится на некотором расстоянии от освещаемого места. Возможно, что полосатая флуоресценция вообще возникает только в движущемся паре, например, когда происходит медленная перегонка жидкой ртути к стенкам сосуда, или то непрерывное испарение, которое является составной частью подвижного равновесия между жидкостью и паром. При нагревании пара полосы исчезают вследствие диссоциации молекул  $\text{Hg}_2$ . А. Н. Теренин также наблюдал в струе движущихся паров ртути (а также кадмия) такие осложнения сравнительно с простым резонансом, которые он приписывает молекулам  $\text{Hg}_2$ .

Кадмий обнаруживает примерно те же явления, как ртуть, которой он химически наиболее близок (группа II, *b* периодической системы). Вторая линия его главной серии около 2288 сопровождается полосой поглощения, происхождение которой приходится приписать наличию молекул  $\text{Cd}_2$ . При освещении паров линией 2288, она сама не появляется (резонанса нет), но зато часть полосы от 2288 до 2305.

Пары иода, резонансный спектр которых мы рассмотрели в § 4, имеют полосы поглощения, тянущиеся от довольно далекой ультрафиолетовой до синей части спектра. При малом давлении паров можно получить флуоресценцию, содержащую как резонансный, так и полосатый спектр, если возбуждающий свет содержит необходимые лучи большой длины волны и ультрафиолетовые. Весь полосатый спектр возникает, однако, только в том случае, когда для возбуждающих лучей  $\lambda < 2300$ , при чем безразлично,

какова длина волны  $\lambda$ . Весь полосатый спектр состоит из примерно 80 узких полос между 4600 и 2100. Полосатая флуоресценция мало зависит от температуры и давления паров, сильно влияющих на спектр резонансный.

Пары серы, селена и теллура также могут давать полосатую флуоресценцию, как показал W. Steubing (1913). В каждом из них имеется область (как бы полоса) возбуждающих лучей, которая, однако, не тождественна с областью, занимаемой полосой спектра испускания  $\lambda$ . Но эти две области лишь отчасти совпадают, при чем как раз наиболее сильно возбуждающие лучи не встречаются в спектре испускания. Все это хорошо видно на следующей табличке.

	Спектр поглощения. Возбуждающая область.		Спектр флуоресценции.
Сера . . .	2500 — 3000	2400 — 3200	2900 — 4500.
Селен . .	3600 — 4021	3000 — 4500	ультрафиол. до красн. максимум. в голуб.
Теллур . .	4000 — ?	около 4000 — 5000	голуб. до красн. максим. в зел.-голуб.

Малые примеси воздуха,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{SeH}_2$  уничтожают флуоресценцию, особенно в парах S и Se. Описанная флуоресценция наблюдается в парах серы только при низких давлениях и высокой температуре, когда пары сильно перегреты и состоят из молекул  $\text{S}_2$ , между тем как при бóльших давлениях и низких температурах имеются сложные молекулы до  $\text{S}_8$ . Максимум полосатой флуоресценции наблюдается при  $500^\circ$ ; выше  $600^\circ$  она уменьшается, вероятно вследствие распада  $\text{S}_2$  на атомы. Пары As и P также флуоресцируют при весьма малой плотности и высокой температуре, если их освещать железной дугой.

Кислород дает полосы флуоресценции, расположенные за  $\lambda = 2000$ ; спектр поглощения имеет полосы между 1890 и 1850. Пять полос флуоресценции находятся между 1831 и 1919; все они возбуждаются ртутной линией 1849, а также алюминиевой искрой, в спектре которой находится интенсивный триплет около 1850 и еще несколько ярких линий с меньшей длиной волны.

Явления флуоресценции органических веществ в газообразном, жидком и твердом состояниях тесно между собою связаны, и P. Pringsheim рассматривает эти явления вместе в особой главе. Но он указывает, что, например, пары антрацена имеют полосу поглощения между 4000 и 3000, и что любой луч этой области полностью вызывает полосу флуоресценции между 3650 и 4700.

Мы рассмотрели полосатые спектры флуоресценции газов и паров, полное объяснение которых хотя еще не существует, но все же отчасти уже намечается, благодаря некоторой связи, существующей между лучами возбуждающими и лучами, испускаемыми при флуоресценции. Нам остается сказать о фотолюминесценции, т.-е. флуоресценции и фосфоресценции жидких и твердых тел. Теория этих явлений находится еще в совершенно зачаточном состоянии, высказаны лишь немногие, отчасти

недостаточно обоснованные, общие соображения о механизме этих явлений. Новое учение о строении атома с его квантовыми условиями лишь с трудом встречает здесь некоторое применение. Можно сказать, что даже еще не вполне сделан переход к новой теории от старой теории Lenard'a, основанной на классическом представлении о резонаторах (колеблющихся электронах), поглощающих и испускающих лучистую энергию. Зато экспериментальное исследование относящихся сюда явлений чрезвычайно расширилось, появилось огромное число работ и было открыто не мало новых явлений. В т. II, гл. VIII, § 2 и в особенности § 3 были рассмотрены работы, произведенные до 1914 г. Весьма подробное изложение дальнейших исследований (до 1923 г.) находится в книге P. Pringsheim'a, стр. 91 — 207. Здесь имеются четыре главы, а именно: гл. VI. Флуоресценция и фосфоресценция жидких и твердых растворов, гл. VII. Группа щелочно-земельных фосфоров, гл. VIII. Линейная флуоресценция кристаллов и гл. IX. Флуоресценция органических соединений. На 116 страницах этих глав собран огромный и весьма любопытный экспериментальный материал, и к ним мы отсылаем наших читателей. Мы его касаться не будем, так как он, по существу, представляет лишь расширение того, что об этих явлениях, более или менее, было известно и раньше. Мы ограничиваемся тем немногим, что относится к теории относящихся сюда явлений, в особенности к попыткам ввести в эту теорию те представления, к которым приводит учение о строении атома.

Прежде всего следует указать, что в жидкостях и твердых телах молекулы расположены ближе, чем в газах, особенно в разреженных, каковые мы выше почти только и рассматривали. Вследствие этого взаимодействие молекул велико; и возможны, например, существенные искажения орбит электронов, и притом неодинаковые для различных молекул. Эти искажения никаким квантовым условиям не подчинены, чем и объясняется, что возбуждение монохроматическим лучом может вызвать в спектре излучения широкие непрерывные полосы. Вопрос, однако, усложняется тем, что полосы возбуждающих лучей, равно как и полосы испускания, размыты, не имеют резких границ, кроме разве возбуждающих полос, имеющих ясный предел со стороны больших длин волн. Полосы возбуждения и полосы испускания далеко не одинаковы, но иногда частично совпадают. Далее, весьма характерно, что на продолжительность явления (фосфоресценции) влияет температура и другие факторы, от которых зависит молекулярное движение. Это показывает, что мы здесь уже не имеем дело с интраатомными явлениями, в которых современная наука, более или менее, научила нас разбираться. Характерным представляется и то обстоятельство, что фотолюминесценция жидкостей и твердых тел наблюдается почти исключительно только в случаях чрезвычайно сложных молекул. Ясно, что возбуждение и испускание производится молекулами, которые существенно друг от друга отличаются. По теории Lenard'a самое возбуждение имеет характер фотоэлектрического эффекта, а это значит, что возбуждение доведено до ионизации, т.-е. отделения электрона от атома. Этот электрон не выходит наружу, так что

мы имеем здесь дело с особого рода внутренним фотоэлектрическим эффектом. Он не остается свободным, но быстро присоединяется к другому атому той же молекулы. При подходящих условиях он возвращается к одному из возбужденных (вернее — полизированных) атомов, что и сопровождается излучением, кванта которого определяется разностью энергий двух различных атомов, при чем один атом надо брать до отделения от него приставшего к нему фотоэлектрона, а другой после присоединения к нему того же электрона. Если сказанное соответствует действительности, то разница между прежде рассмотренными явлениями резонанса (в обобщенном смысле § 4) и теми, о которых мы говорим теперь, оказывается уже не столь большой. Там электроны переходили от одних орбит к другим, оставаясь в одном и том же атоме; теперь же эти орбиты принадлежат различным атомам, но все же одной и той же молекуле. Ясно, однако, что во втором случае дело должно быть, теоретически, несравненно сложнее, чем в первом, так как в атоме две орбиты связаны квантовыми условиями, и для них действующий центр один и тот же, а именно — ядро атома. Переходя же от одного атома к другому, электрон подпадает влиянию другого ядра; часть полученной им энергии он передает второму атому, и эта энергия должна быть ему возвращена, например, из теплового движения. Далее, его состояние во втором атоме может быть, сравнительно, весьма устойчивым, если этот атом обладает большим атомо-электронным сродством (гл. V, § 5, II). Мы знаем, что на металлах, на угле-роде и др. фотоэлектрический эффект происходит только под влиянием ультрафиолетовых лучей. Рассматриваемые здесь явления фотолуминесценции наблюдаются при действии лучей большей длины волны. Это может быть объяснено тем, что в сложной молекуле взаимодействие близких друг другу атомов может значительно ослабить связь между наружным электроном и ядром того или другого из атомов.

В пользу высказанных здесь теоретических соображений говорит тот факт, что продолжительность фосфоресценции, которую можно назвать «оптическим последствием», уменьшается при увеличении удобоподвижности молекул, столкновения которых вызывают отделение электрона от того атома, к которому он перешел. Этим объясняется, что для жидкостей продолжительность свечения практически равна нулю; они только флуоресцируют, но не фосфоресцируют. Если уменьшить удобоподвижность, прибавив к флуоресцирующему раствору желатину, или заморозив такой же раствор в спирту, то появляется некоторая, хотя и не продолжительная, фосфоресценция. Сюда же относится факт, что нагревание твердого фосфоресцирующего вещества ускоряет процесс и тем укорачивает продолжительность свечения. С другой стороны сильное охлаждение, во многих случаях, прекращает фосфоресценцию, делая процесс возвращения электрона как бы бесконечно медленным. При нагревании тела, освещенного при низкой температуре, начинается свечение, т.-е. выделение накопленной энергии.

Большой теоретический интерес представляет вопрос о связи между фосфоресценцией и фотоэлектрической проводимостью,

так как мы в обоих случаях имеем дело с явлением внутреннего фотоэлектрического эффекта. Относящиеся сюда работы В. Gudden'a и Р. Ронля уже рассмотрены в гл. XI, § 7. В некоторых случаях замечается некоторая параллельность между фотолюминесценцией и внешним фотоэлектрическим эффектом. Р. Lenard и его ученики, в особенности К. Göggel, нашли (1922), что для целого ряда искусственных «фосфоров», например для краски Valmain'a, спектральные полосы, вызывающие названные два явления, совпадают. Для двух фосфоров даже оказалось, что селективные максимумы фотоэлектрического эффекта совпадают с таковыми же при возбуждении фосфоресценции. Следует добавить, что составные части этих веществ не фосфоресцируют и фотоэлектрически нечувствительны.

Мы, кажется, исчерпали то весьма небольшое, что относится к теории фотолюминесценции жидких и твердых тел и к опытным данным, говорящим в пользу тех основных представлений, которые лежат в основе попыток создания теории. Этим мы и ограничиваемся. Огромный дальнейший опытный материал, который еще не удалось связать с теорией, читатели найдут в тех обширных четырех главах книги Р. Pringsheim'a, на которые нами было выше указано.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

*P. Pringsheim.* Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neuen Atomtheorie. 2-е изд. Berlin, 1923.

*J. Franck* и *P. Pringsheim.* Fluoreszenz in Gasen (обзор). Naturwiss. 1923, p. 559.

*R. Ledoux-Lebard* и *A. Dauvillier.* La Physique des rayons X, Paris, 1921, p. 231—241.

### К § 3.

*C. Fühlbauer.* Phys. Ztschr. 1920, p. 635.

*G. Cario* и *J. Franck.* Z. für Phys. 11, p. 161, 1922; 17, p. 202, 1923.

*H. A. Stuart.* Z. für Phys. 32, p. 262, 1925.

*W. Rump.* Z. für Phys. 31, p. 901, 1925.

*H. Kopfermann.* Z. für Phys. 21, p. 316, 1924.

*K. Donat.* Z. für Phys. 29, p. 345, 1924.

*V. Thorsen.* Die Naturwiss. 1923, p. 78.

*W. Grotrian.* Z. für Phys. 18, p. 169, 1923.

*A. Н. Теренин.* Труды Госуд. Опт. Инст. 4, вып. 32, 1925; Z. für Phys. 31, p. 26, 1925.

*E. Gross* и *A. Terenin.* Nature 116, p. 280, 1925.

*R. W. Wood.* Phil. Mag. (6) 50, p. 761, 774, 1925.

*F. Paschen.* Annal. d. Phys. (4) 45, p. 625, 1914.

### К § 4.

*O. Oldenberg.* Z. für Phys. 18, p. 1, 1923.

*L. Duoyer.* Le Radium 9, p. 177, 209, 1912.

### К § 5.

*W. Steubing.* Phys. Ztschr. 1913, p. 887.

*K. Göggel.* Annal. der Phys. (4) 67, p. 301, 1922.

## ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

### Различные приложения теории Бора и учения о квантах.

**§ 1. Химическое средство.** Теория Бора, давшая нам представление о строении атома, и теснейше с нею связанное учение о квантах, которое служит основой этой теории, проникли не только почти во все отделы физики, но получили огромное, непрерывно увеличивающееся значение также и в химии. Эта наука имеет, прежде всего, дело с атомами и молекулами, а потому а priori ясно, что учение, дающее так много нового об этих атомах, должно было и для химии явиться своего рода откровением, влить в нее поток новых идей, раскрыть новые, широкие горизонты и способствовать развитию и углублению тех теоретических соображений, которыми эта наука связывала и синтезировала необъятный, добытый ею, экспериментальный материал. Понятное дело, что приложению нового учения к химии мы можем уделить немного места, останавливаясь лишь на тех вопросах, которые представляют интерес для физики. Не входя в подробности, ограничиваясь в каждом частном случае одним или двумя примерами, мы обратим главное внимание на те руководящие, основные мысли и факты, которыми характеризуются приложения к химии тех новых идей, которые возникли и расцвели на почве физики.

Прежде всего отметим, что эти новые идеи обнаружили свою мощность, свое огромное научное значение, главным образом, в применении к двум химическим проблемам: к вопросу о химическом средстве, т.-е. о возникновении химических соединений, и к вопросу о явлениях фотохимических. Этими двумя проблемами мы здесь только и займемся. Для дальнейшего окажется полезным, если мы, прежде всего, составим обзор того фактического материала, добытого физикой, который должен найти применение при разборе вопросов чисто химических. Тут же мы укажем и на те недостатки и пробелы нового учения, которые должны тормозить приложение новой теории к явлениям химическим и оставлять без ответа многие важные вопросы. Итак, мы приводим перечень новых научных достижений, которые должны найти применение в области химических теорий.

1. Теория Бора дала нам не только картину строения атомов от водорода до урана, но и указала, во-первых, на те силы, которые исходят

от атомов, и, во-вторых, на те разнообразные изменения, которым могут подвергаться атомы, а вместе с ними также и эти, только-что упомянутые, силы.

2. Теория Бора разъяснила сущность валентности химических элементов, приравняв ее числу электронов в наружном электронном слое атома.

3. На почве теории Бора было выяснено огромное значение порядкового числа элемента.

4. Явления радиоактивности, опыты раздробления ядер атомов, открытие изотопов и связанное с ним доказательство, что все атомные веса суть целые числа (гл. XIV), дают богатый материал для развития наших представлений о сущности химических явлений.

5. Новые теории пролили яркий свет на сущность и значение периодической системы элементов Д. И. Менделеева; они решили вопрос о трех отдельно стоящих триадах, они предсказали, что число возможных редких земель равно 14-ти, и что элемент с порядковым числом 72 (гафний) не может к ним принадлежать.

6. Новые идеи привели к представлению о световых квантах, которое упростило теоретическое объяснение целого ряда разнообразных явлений, к которым относятся явления фотохимические.

7. Новое учение привело к понятию об атомо-электронном средстве (гл. V, § 5, II).

Рядом с этими великими достижениями научной мысли мы должны указать и на те недочеты, которые затрудняют их применение в химии. Сюда относятся следующие факты:

1. Нам неизвестно, как расположены электронные орбиты даже в простейшем, после водорода, случае атома гелия. Вид этих орбит, зависящий от взаимодействия электронов, также неизвестен; в простейшем случае атома гелия мы имеем дело с неразрешимой задачей трех тел.

2. Нам неизвестно строение даже простейшей молекулы  $H_2$ .

3. С некоторой вероятностью можно указать на состав ядер различных атомов, т.е. не только на число в них электронов и протонов, но и на число тех комбинаций из четырех протонов и двух электронов, которыми представляются частицы  $\alpha$ , т.е. ядра атомов гелия. Но о взаимном расположении этих составных частей ядер атомов мы, пока, ничего определенного сказать не можем. Это относится и к простейшему случаю частиц  $\alpha$ , входящих, как отдельные части, в состав ядра всех остальных атомов.

4. Теория бессильна указать на те изменения электронных орбит, которые должны происходить, когда близко подходят друг к другу два атома, атом и молекула, или две молекулы; это особенно относится к случаю так называемого «столкновения» атомов и молекул между собою, которое играет столь важную роль при всевозможных рассуждениях, связанных с обще кинетико-молекулярной теорией вещества.

К сказанному следует, однако, добавить, что все эти недочеты, эти пока еще неразрешенные вопросы относятся к деталям новых теорий,

и что во многих случаях применения этих теорий к вопросам химическим они большой роли не играют. Оказывается, что выше приведенные общие положения, более или менее твердо установленные, достаточны, чтобы решить целый ряд вопросов теоретической химии, или, по крайней мере, чтобы указать те пути, которые могут привести к их решению.

Этот параграф мы посвящаем вопросу о химическом средстве, о причинах, заставляющих атомы химически соединяться и образовывать молекулы. История этого вопроса, по понятным причинам, из которых главная — незнакомство с ним автора, здесь не может быть изложена. Укажем только, что великий J. J. Berzelius (1779 — 1848) развил электрическую теорию химического средства, которая в течение долгого времени господствовала в науке и которая рассматривала возникновение молекул как результат взаимного притяжения разноименно электризованных атомов. Эта теория была впоследствии оставлена, при чем одна из причин заключалась в том, что она не давала возможности объяснить образование двуатомных молекул типа  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$  и т. д. По предложению R. Aebegg'a такие молекулы называются гомополярными, в отличие от гетерополярных, состоящих из двух различных атомов ( $HCl$ ,  $NO$  и т. д.). Для последних разноименность электризаций не только вполне понятна, но и подтверждается явлениями электролиза (т. IV, гл. V). Но для гомополярных двуатомных молекул электрическая теория средства в том виде, в которой ее развил Berzelius, неприложима, а тем более к молекулам, состоящим из трех и большего числа одинаковых атомов, как, например, молекула озона ( $O_3$ ) или молекула паров серы (до  $S_8$ ). Напомним, что в последнее время пришлось допустить существование и таких гомополярных молекул, как  $He_2$ ,  $Hg_2$  и  $Cd_2$ . Отказавшись от теории Берцелиуса, химия уже не могла дать ясного ответа на вопрос о сущности химического средства, т. е. указать на источник тех сил, которые сдерживают атомы, входящие в состав молекулы. Термин «химическое средство», ничего ясного не содержащий и, в сущности, только констатирующий существование неизвестной причины, заставляющей атомы соединяться между собою, заменил конкретное представление, лежавшее в основе теории Берцелиуса. Однако с этим неясным термином наука должна была манипулировать, и она это делала довольно свободно. Явилось понятие о «числе средств», которым обладает данный атом, и которое может, в различных случаях, оказаться неодинаковым; само «средство» представлялось силой неизвестного происхождения. Добавим, что иногда представляли себе эти силы имеющими вполне определенные направления по отношению к атому, т. е. исходящими от определенных точек поверхности атома. Это относилось, например, к атому углерода, четыре средства которого связывались с четырьмя вершинами тетраэдра, каким-то образом связанного с атомом углерода.

В настоящее время перед нами Berzelius redivivus; не остается никакого сомнения в том, что загадочные силы химического средства суть силы электрические, силы взаимодействия тех

зарядов, из которых слагается атом. Возникает интересный вопрос: почему электрическая теория Берцелиуса не могла удержаться в науке, а новая, также электрическая, теория сразу твердо установилась и, по крайней мере в основных своих представлениях, никакого сомнения не вызывает? В чем заключается ядро той мысли, благодаря которой отличаются друг от друга две теории, старая и новая, и которая дает огромный перевес теории новой? Нетрудно дать точный ответ на эти вопросы. Принципиальная разница заключается в следующем. Старая теория представляла себе электрические силы исходящими от атома, как чего-то целого, нераздельного; новая теория говорит, что эти силы исходят от всех составных частей атома, иногда весьма многочисленных. Окончательный результат зависит от совокупности всех сил взаимодействия между составными частями атомов, входящих в состав молекулы. Исходя из представлений Бора, мы скажем, что химическое сродство, как сила, связывающая атомы, исходит от ядер и электронов, из которых эти атомы построены. Однако, эта с виду простая, картина усложняется, и ее практическая применимость уменьшается следующими обстоятельствами:

1. Составные части атома не представляют чего-либо неизменного, ни по числу, ни по расположению. Мы знаем, что число электронов в данном атоме может уменьшаться, а иногда и увеличиваться, в случае потери одного или нескольких атомов, или присоединения добавочных электронов. Поэтому следует иметь в виду возможность перехода электронов от одного из двух соединяющихся атомов к другому.

2. Меняться может также и расположение электронов в данном атоме. Мы знаем, что электроны наружного слоя могут переходить от своих нормальных орбит к каким-либо из других возможных орбит, когда происходит возбуждение атома. Кроме того следует иметь в виду, что приближение двух атомов друг к другу должно сопровождаться изменением формы электронных орбит.

Из сказанного следует, что те две системы электрических зарядов, которыми представляются два химически соединившихся атома, могут весьма существенно отличаться от тех же двух систем, находящихся далеко друг от друга, т.-е. от тех же атомов в их нормальных состояниях. Если теперь вспомнить, что мы не имеем точных представлений ни о расположении электронных орбит, ни об их форме, ни о тех изменениях, которыми сопровождается приближение двух атомов друг к другу, то становится ясным, что от новой теории нельзя ждать точных указаний для каждого отдельного случая соединения, хотя бы и только двух атомов, не говоря уже о случаях более сложных молекул. Физика может гордиться тем, что она дала решение одной из основных проблем химии, раскрыв сущность таинственного химического сродства. Нельзя ее упрекать в том, что созданная ею теория пока может разобратся только в простых случаях. Мы укажем ниже, что попытки в этом направлении уже теперь идут весьма далеко, захватывая область сложных органических соединений.

Напомним, что с давних пор говорят об элементах электроположительных и электроотрицательных. К первым причисляют те элементы, которые легко электризуются положительно, т.-е. легко отдают один или несколько электронов; при электролизе они движутся к катоду. Сюда относятся элементы первых трех групп периодической системы; отдают они те электроны, которые находятся в наружном слое, т.-е. электроны валентные. Так, прежде всего, щелочные металлы легко отдают один электрон, щелочно-земельные — два электрона и т. д. Электроотрицательными называются те элементы, атомы которых легко присоединяют к себе электроны; при электролизе они выделяются на аноде. Сюда относятся элементы групп VII (галогиды), VI и V периодической системы, у которых во внешнем слое находятся соответственно семь, шесть и пять электронов. Они легко присоединяют, в том же порядке, один, два и три электрона, так что дело сводится к заполнению внешнего слоя, доводящему число электронов в этом слое до восьми, между тем как в электроположительных элементах мы видим стремление к полному освобождению внешнего слоя от электронов. Оказывается, однако, что в обоих случаях мы имеем одинаковый результат, как бы стремление к одной и той же цели, а именно к тому, чтобы внешний слой был заполнен, т.-е. содержал 8 электронов. Для электроотрицательных элементов это очевидно; но то же самое относится и к электроположительным, так как исчезновение наружного слоя в нормальном атоме приводит к такому его строению, при котором новый внешний слой заполнен, содержит 8 электронов. Отдельно стоят элементы VIII группы, т.-е. инертные газы, в нормальных атомах которых внешний слой уже заполнен (2 электрона у He, 8 — у остальных). Стремление одних атомов отдать электроны, других — присоединить к себе электроны может быть объединено такой формулировкой: атомы как электроположительных, так и электроотрицательных элементов стремятся придать своим электронным слоям ту структуру, которой обладают инертные газы, и которая характеризуется тем, что внешний слой заполнен 8 электронами. Остается, однако, существенная разница. Инертные газы, обладая заполненным внешним слоем, оказываются в нормальном состоянии; в отдаленных точках напряжение электрического поля их атомов равно нулю. Атомы же других элементов, достигнув подобия атомам инертных газов, оказываются наэлектризованными, так как в электроположительных элементах ядро атома получает перевес над электронными слоями, а в электроотрицательных мы имеем обратное. Это значит, что измененные атомы и в далеких от них точках действуют электрическими силами.

W. Kossel первый объяснил, на основании теории Бора, образование молекул из атомов. В 1916 г. он напечатал обширную статью (133 страницы), в которой он развил свои новые взгляды и показал их приложимость ко всевозможным случаям неорганических химических соединений. В 1919 г. он написал статью, содержащую краткое изложение самых основных мыслей его теории. В 1921 г. эта статья вошла в состав небольшой книжечки,

вместе с другой статьей о рентгеновых спектрах. Мы ограничиваемся сравнительно немногим, взятым из этой краткой статьи. W. Kossel дал весьма интересный чертеж, наглядно иллюстрирующий стремление атомов к типу инертных газов. Мы его воспроизводим на рис. 13. На нем абсциссы представляют порядковые числа  $Z$  элементов от H до La ( $Z = 57$ ); ординаты показывают число электронов, окружающих ядра атомов этих элементов. Так как это число также равно  $Z$ , получается прямая линия, диагональ квадрата, внутри которого помещается весь рисунок. На этой прямой символически располагаются атомы в их нормальных состояниях; они обозначены белыми кружками, за исключением атомов инертных газов He ( $Z = 2$ ), Ne (10), Ar (18), Kr (36) и X (54), которые на диагонали обозначены черными кружками. Число электронов в атомах инертных газов не меняется, а потому эти черные кружки сместиться с диагонали не могут. Для всех других атомов число электронов (ордината) может меняться, при чем соответствующие им кружки будут перемещаться вверх или вниз, смотря по тому, увеличивается или уменьшается их число электронов. На рисунке показаны наибольшие возможные для каждого атома смещения, соответствующие наибольшему числу электронов, которые атом может отдать или к себе присоединить; концы этих смещений обозначены черными кружками. Мы видим, что ряд атомов может только потерять электроны; для них смещения направлены только вниз, и черные кружки находятся только под белыми. Сюда относятся Li, Be, B, Na, Mg, Al, все атомы от K до Ga ( $Z = 19$  до 31), от Rb до Sn ( $Z = 37$  до 50), наконец Cs, Ba и La. Другой, гораздо меньший ряд атомов может только присоединять к себе электроны; смещения направлены только вверх, и черные кружки находятся только над белыми. Сюда относятся только O и F. Для многих атомов возможны, однако, как увеличение, так и уменьшение числа электронов, т.-е. смещения и вниз и вверх, так что получаются два черных кружка, ниже и выше диагонали, т.-е. белого кружка. Сюда относятся C, N, Si, P, S, Cl, Ge, As, Se, Br, Sb, Te и J. Атомы этих элементов могут как отдавать электроны, находящиеся во внешнем слое, так и заполнять число этих же электронов до восьми.

Как сказано, концы вертикальных линий, обозначенные черными кружками, определяют те крайние состояния, к которым стремятся атомы, отдавая электроны или присоединяя их к себе. Мы видим, что большое число этих черных кружков расположены на пяти горизонтальных линиях, ординаты которых равны ординатам инертных газов, обозначения которых и помещены около левых концов этих горизонтальных линий (He, Ne, Ar, Kr и X), между тем как инертные газы, сами по себе, обозначены отдельными черными кружками (без вертикальных линий) на диагонали рисунка. Этим весьма наглядно подтверждается стремление атомов уподобиться инертным газам. Атомы Li, Be, B, C и N стремятся сделаться гелиоподобными; атомы от C до F и от Na до Cl стремятся к типу неона; от Bi до Cl и от K до Mn — к типу аргона; от Ge до Br и от Rb до Ru — к типу

криптона; атомы Sb, Te, J, Cs, Ba, La — к типу ксенона. Мы видим, что атомы некоторых элементов могут стремиться к двум инертным газам, между которыми они расположены в периодической системе. Сюда относятся С и N, которые могут стремиться как к типу гелия, так и к типу неона; далее Вi, Р, S и Cl — к неону и аргону. Других примеров нет, так как расстояния от Ag до Kr и от Kr до X слишком велики, чтобы один и тот же атом мог дойти до Ag и до Kr, или до Kr и до X. Любопытно, что все атомы, присоединяющие к себе электроны, доходят до одного из инертных газов.

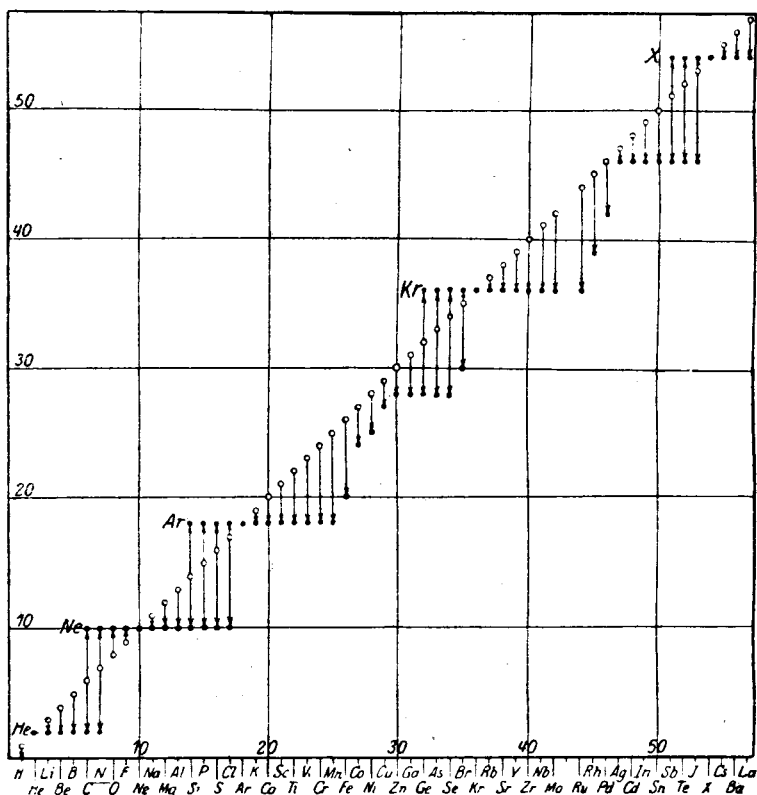


Рис. 13.

Из атомов, теряющих электроны, мы видим две группы, которые, не доходя до инертного газа, имеют в своих крайних состояниях одинаковое число электронов, так что их нижние черные кружки располагаются на горизонтальных линиях. Сюда относятся группы Zn, Ga, Ge, As, Se и Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, J. Особенную роль играют Fe, Co, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, которые изложенным правилам не подчиняются, что и не удивительно для Fe, Co, Ni, Rh и Pd, если вспомнить их положение в периодической системе.

**§ 2. Химические соединения.** В предыдущем параграфе было сказано, какой ответ дает теория Бора на вопрос о сущности химического сродства, и какие она указывает возможные изменения состава атомов различных элементов. Теперь мы должны выяснить, каким образом могут возникнуть

молекулы, имея в виду возможные изменения атомов и не вводя никаких сил, кроме электрических. Эти силы исходят от всех составных частей соединяющихся атомов, при чем следует иметь в виду, что почти для каждого атома существуют несколько различных состояний, отличающихся друг от друга числом электронов, которые нейтральный атом может потерять или присоединить к себе. Число возможных состояний одного и того же атома может, теоретически, доходить до восьми; он может потерять все электроны наружного слоя, а также довести их число до восьми. Из рис. 13 видно, что восемь состояний теоретически возможны, например, для атомов C, N, Si, P, S, Cl, Ge, As, Se, Ru, Sb, Te, J.

Рассмотрим вопрос об общих условиях, при которых два атома могут «химически» соединиться, иначе говоря — при которых они будут взаимно притягиваться электрическими силами, исходящими от их ядер и от тех электронов, которые вокруг этих ядер вращаются. Мы видели, что особую роль играет вопрос о возникновении гомополярных двуатомных молекул ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и т. д.). Невозможность решить этот вопрос была одной из причин, заставивших отказаться от электрической теории Берцелиуса. Но эта теория исходила из представления, что два соединяющиеся атома обладают разноименными зарядами и что, следовательно, двуатомная молекула построена асимметрично. При двух одинаковых атомах нельзя было представить себе причину такой асимметричности. Новая теория дает принципиальное, очень простое решение этого вопроса: взаимодействуют составные части двух атомов, и эти части могут принять такое новое расположение, при котором они все вместе образуют одно устойчивое целое, вполне симметрично построенное. К сожалению, наука пока должна ограничиться этим принципиальным решением вопроса, т.-е. указанием того пути, по которому следует искать решения для частных случаев. В гл. III, § 5 была изложена попытка построения молекулы  $H_2$  (см. рис. 7); от нее пришлось отказаться. Но это не важно; решение будет найдено как для  $H_2$ , так и для  $N_2$ ,  $O_2$  и т. д. Существенно то, что гомополярные молекулы не представляют для новой теории того камня преткновения, которым они являлись для теории Берцелиуса, с основными представлениями которой, очевидно, не могло быть согласовано существование этих молекул.

Отметим одно существенное для нас обстоятельство. В § 1 было сказано, что до недавнего времени иногда представляли себе силы сродства определенным образом локализованными относительно данного атома, т.-е. как бы исходящими из некоторых особых точек поверхности этого атома (атом C). Новая теория рассматривает электрическое поле атома в какой-либо внешней точке как результат векториального сложения полей, возбужденных всеми составными частями атома. Если бы мы знали расположение всех электронных орбит не только в нормальном, т.-е. электрически нейтральном атоме, но и в атоме, который потерял или присоединил к себе некоторое число электронов, то мы могли бы определить напряжение электрического поля в любой точке вне атома. Нельзя безусловно отрицать возможности того,

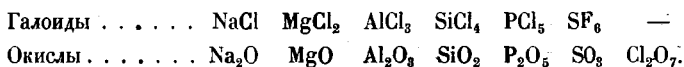
что в некоторых частных случаях при этом окажется, что в определенных направлениях поле будет обладать особенно большим напряжением. Но такое предположение представляется не очень вероятным, если только не рассматривать точек весьма близких к атому. Очевидно, что при всяком числе электронов орбиты их расположатся так, чтобы весь атом представлял систему устойчивую, а такая, вероятно, будет обладать высокой степенью симметрии, недалекой от полной изотропии. Впрочем — вопрос остается открытым. Но нас особенно интересует случай, когда атом, тем или другим путем, приобрел характеристику атома инертного газа, так что его внешний электронный слой оказался заполненным. Особенно в этом случае представляется совершенно невероятным, чтобы могли существовать направления максимального напряжения поля.

Обращаемся к гетерополярным двуатомным молекулам. Легко понять, что два нейтральных атома вряд ли могут соединиться, т.-е. удерживаться на близких друг другу расстояниях исходящими от них электрическими силами. Хотя электрическое поле, которое вдали от атома, несомненно, равно нулю, может вблизи атома иметь конечную величину, все же трудно допустить, чтобы они для каждого двух, фактически соединяющихся атомов, были разноименны и обладали необходимым большим напряжением. Приходится принять, как основу, что соединяющиеся атомы всегда наэлектризованы и притом — разноименно. Возникновение этой электризации мы не можем себе иначе представить, как только в виде перехода одного или нескольких электронов от одного из двух соединяющихся атомов к другому. Число переходящих электронов определяется выше рассмотренным стремлением атомов уподобиться инертным газам путем отдачи всех электронов (валентных) наружного слоя, или путем дополнения их наличного числа до восьми. То же самое относится к случаю многоатомных молекул, содержащих только два рода атомов, в роде  $H_2O$ ,  $MgCl_2$ ,  $SF_6$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cl_2O_7$  и т. д. Число электронов, отданных всеми атомами одного рода, должно равняться числу электронов, полученных всеми атомами другого рода. Выше был приведен ряд элементов, атомы которых могут как отдавать, так и присоединять к себе электроны.

Из сказанного следует, что акт химического сцепления состоит из двух частей. Атомы, сблизившиеся, может-быть, случайно при тепловом движении, сперва разноименно электризуются вследствие перехода электронов от одного атома к другому, а затем уже скрепляются, т.-е. химически соединяются, приобретенными электрическими полями. Оказывается, что в очень многих случаях потеря или приобретение электронов доводит элементы до типа инертных газов. W. Kossel указывает на кажущуюся парадоксальность результата: чтобы элементы, известные нам как химически весьма деятельные, могли фактически вступить в химическую реакцию, они должны сперва уподобиться одному из инертных газов, которые отличаются полным отсутствием химической деятельности! Электрическая полярность атомов, входящих в состав молекул, ясно обнаруживается

в явлениях электролиза, однако вполне отчетливо только для ближайших соседей инертных газов в периодической системе, т.-е., с одной стороны, для щелочных и щелочно-земельных металлов, с другой — для галоидов и для элементов VI группы. Атомы первых двух групп могут только терять электроны (один и два); между галоидами и элементами VI группы есть такие, которые могут приобретать (1 или 2) и отдавать (до 7 или 6) электроны.

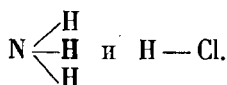
Мы подробно изложили те основы, на которых построено новое учение об образовании молекул из атомов. Приложение этой теории к частным случаям относится уже к области химии и выходит из рамок этой книги. Поэтому мы ограничимся весьма немногим. W. Kossel приводит, как первый пример применения новой теории, следующие два ряда соединений:



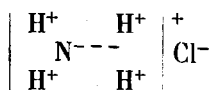
Необходимо сравнить эти соединения с рис. 13. В первом ряду каждый атом галоида присоединяет к себе один электрон, при чем Cl делается подобным аргону, а F — неону. Другие же атомы отдают по 1, 2, 3, 4, 5 и 6 электронов, если последовательно идти от Na (1) до S (6). Все они делаются при этом подобными неону. Во втором ряду каждый атом O присоединяет по 2 электрона, также делаясь подобным неону. Другие атомы, тождественные с находящимися в первом ряду, теряют от 1 до 6 электронов, а Cl теряет 7 электронов, делаясь также подобным неону, между тем как в соединениях первого ряда он был подобен аргону. Легко убедиться, что во всех соединениях второго ряда атомы одного рода отдают столько электронов, сколько атомы второго рода (т.-е. O) к себе присоединяют. Не приводя пока дальнейших примеров, можно сказать, что 11 элементов от C ( $Z=6$ ) до Cl ( $Z=17$ ) как бы тяготеют к неону; такое же число от Si (14) до Mn (25) тяготеют к аргону, а к криптону — 12 элементов от Ge (32) до Ru (44); атом последнего (Ru) теряет 8 электронов, образуя соединение RuO<sub>4</sub>. Наконец к группе ксенона относятся элементы от Sb (51) до La (57). Эти четыре группы и суть те, которые на рис. 13 дают горизонтальные ряды черных кружков. Все атомы одного из четырех рядов имеют в молекулах одинаковое число электронов, но интенсивность их химического действия неодинаковая. Это объясняется тем, что их ядра неодинаковы, а потому и электрические поля, возбуждаемые этими атомами, различны.

W. Kossel рассматривает (в выше упомянутой краткой статье), далее, так называемые комплексные химические соединения. К ним принадлежат соединения двух молекул, из которых каждая представляется как бы законченной, неспособной к дальнейшим реакциям соединения, так как все, входящие в их состав, атомы исчерпали присутствующие им «сродства». Старая теория, символически изображавшая эти сродства черточками, не могла объяснить возникновения таких комплексных соединений. Один из простейших примеров представляет соединение NH<sub>3</sub> с HCl. В первом из них N имеет в наружном слое 5 электронов, к которым

присоединяются три электрона от  $H_3$ ; во втором один электрон переходит от  $H$  к 7 электронам хлора. Таким образом  $N$  уподобляется неону,  $Cl$  — аргону; так говорит новая теория. Старая приписывает азоту три сродства, водороду и хлору — по одному и символически пишет



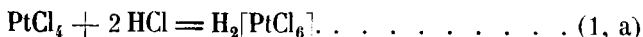
Однако существует прочное соединение  $NH_4Cl$  (нашатырь), в котором группа  $NH_4$  хотя отдельно в нейтральном виде и не существует, но при электролизе является самостоятельным катионом, и, под названием аммония, входит в большое число химических соединений, играя роль, подобную щелочному металлу. Для новой теории существование соединения  $NH_4Cl$  затруднений не представляет. Нейтральные молекулы (например  $NH_3$  или  $HCl$ ) должны содержать одинаковое количество обоих электричеств, и потому, казалось бы, электрического поля в окружающем пространстве не вызывают и к дальнейшим химическим реакциям соединения неспособны. Но дело в том, что молекулы состоят из ионов, а ионы всегда действуют друг на друга электрическими силами. Поэтому не удивительно, что ионы одной молекулы действуют на ионы другой молекулы, притягивают их к себе. Отсюда уже следует, что две молекулы тогда только могут составить комплексное соединение, когда они оба имеют гетерополярное строение. Молекула  $NH_3$  не может присоединить к себе один из атомов  $H$  молекулы  $H_2$ , которая гомополярна, так как эти атомы не суть ионы. Но в молекуле  $NH_3$  ион  $N^{---}$  может притянуть ион  $H^+$ , входящий в состав молекулы  $H^+Cl^-$ , при чем образуется группа  $N^{---}H_4^+$  или, проще, ион  $(NH_4)^+$ , который притягивает ион  $Cl^-$ , образуя нейтральную молекулу  $NH_4Cl$ , или, точнее,  $N^{---}H_4^+Cl^-$  по схеме



Другой пример, который **W. Kossel** называет полярным, зеркальным изображением предыдущего, представляет комплексное соединение



в котором от молекулы  $HCl$  присоединяется к другой молекуле не  $H$ , но  $Cl$ . Аналогично имеем



Здесь группы  $(AuCl_4)^-$  и  $(PtCl_6)^{--}$  составляют нечто целое (комплекс), аналогичное аммониию  $(NH_4)^+$ ; это анионы, которым соответствуют катионы  $H^+$ . Приведенные два соединения имеют, очевидно, характер кислот; старая теория с ее определенным числом сил, исходящих от каждого атома, не могла представить схемы этих двух соединений. **A. Werner**, так много работавший в области комплексных соединений, уже указал, что

их строение указывает на равномерное во всех направлениях действие атомов, а не на определенное число сил, исходящих от каждого атома. Это было задолго до появления теории Бора, которая блестяще подтвердила эту мысль и точно указала происхождение этих сил, сил электрических, исходящих от всех составных частей атома. Число (валентность), которое по старой теории определяло, сколько сил исходят от атомов, указывает в новой, сколько электронов атом может отдать или присоединить к себе. Основным условием для всякой нейтральной молекулы является, по новой теории, одинаковость зарядов двух электричеств, а этому условию удовлетворяют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и два других, вышеприведенных комплексных соединений.

Мы рассматривали до сих пор, главным образом, ту роль, которую играет внешний электронный слой, т.-е. число электронов, которые этот слой может отдать или присоединить; от этого числа зависит электризация ядра атома. Дальнейшее объяснение деталей образования комплексных соединений получится, если принять во внимание относительную величину силы, исходящей от ядра атома. Эта сила тем больше, чем более ядро назлектризовано, т.-е. чем больше валентность элемента, а следовательно и число электронов, которые атом может отдать или присоединить к себе. W. Kossel указывает на второй важный фактор — на величину атома. Чем он меньше, тем ближе другой атом может подойти к его ядру и с тем большею силой этот атом может быть притянут. Обратимся к вышеприведенному примеру (1); почему Cl переходит к  $\text{AuCl}_3$ , а не остается у атома H? Ответ гласит: потому что атом Au заряжен в три раза сильнее, чем атом H, и соответственно увеличена и сила, действующая на Cl<sup>-</sup>. W. Kossel приводит следующую табличку водородных соединений элементов, расположенных около концов периодов (группа V, VI и VII).

$\text{NH}_3$	$\text{OH}_2$	$\text{FH}$	}	. . . . . (2)
$\text{PH}_3$	$\text{SH}_2$	$\text{ClH}$		
$\text{AsH}_3$	$\text{SeH}_2$	$\text{BrH}$		
$\text{SbH}_3$	$\text{TeH}_2$	$\text{JH}$		

Если идти слева направо, то заряд ядра атома, соединенного с водородом, уменьшается; если в столбце идти сверху вниз, то объем атома увеличивается. То и другое должно уменьшать способность образовывать комплексные соединения. Эта способность особенно велика у  $\text{NH}_3$ , что и заставило ввести понятие об аммонии  $\text{NH}_4$ . Подобные же рассуждения прилагает W. Kossel к разного рода окислам, в которых каждый атом O передает атому другого элемента два электрона.

Мы далеко не исчерпали того, что содержится в краткой статье W. Kossel'я, не говоря уже об огромном материале, который содержится в его первой, обширной работе, занимающей 133 страницы. С тех пор как появилась эта работа, развилась обширная наука о приложении электронной и квантовой теорий к химии, и притом не только неорганической, но и органической. Летом 1923 г. Фарадеевское общество устроило (13 и 14 июля) в Кембридже дискуссию на тему «Электронная

теория валентности». Прочитанные на этой дискуссии многочислен- ные доклады (не все) и происшедшие затем прения напечатаны в журнале, издаваемом Фарадеевским обществом, где они заняли 93 страницы, из кото- рых 59 посвящены вопросам органической химии. Докладчиками на этой дискуссии явились G. N. Lewis, R. H. Fowler, N. V. Sidgwick по неорганической химии, T. M. Lowry, R. Robinson, E. K. Rideal и др. по органической.

Чтобы характеризовать то направление, в котором в настоящее время идет дальнейшее развитие только затронутых нами вопросов, и которое представляет особый интерес для физики, мы приведем заглавия трех инте- ресных исследований, появившихся в 1925 г. Авторы двух из них — M. Born и J. Franck «О рассеянии (Dissipation) теплоты химических реакций» и «Теория квант и образование молекул». Третье — M. Polanyi и E. Wigner «Образование и распад молекул».

**§ 3. Фотохимия.** В т. II, гл. VIII, § 3 и 4 были посвящены вопросу о химических действиях света. Само собою разумеется, что наша задача не может заключаться в изложении дальнейших опытных результатов, совокупность которых ныне составляет предмет обширного отдела химии. В этой книге нас может интересовать только приложение к явлениям фото- химическим тех новых физических учений, которые связаны с именем Бора и теорией квант. Фотохимия, как наука химическая, накопила огромный опытный материал; новая теория строения атома, в связи с квантовой теорией света, должна объяснить хотя бы пока только основные фотохимические законы фотолиза и фотосинтеза, т.-е. химического разложения и соединения веществ.

Фотохимическая реакция может происходить только в том случае, когда данное вещество поглощает световую энергию. Мы имеем, далее, закон Bunsen'a и Roscoe: количество вещества, в котором произошла реакция, пропорционально интенсивности и продолжительности действия света, т.-е. пропорционально количеству падающей, а следовательно также и поглощенной лучистой энергии. Здесь идет речь об особом рода погло- щении, при котором поглощенная энергия тратится на возбуждение хими- ческой реакции, между тем как при обычном поглощении, если оно не вызывает явления фотолюминесценции, мы имеем превращение лучистой энергии в энергию тепловую. Так, например, хлор поглощает видимую световую энергию, которая переходит в тепловую. Присутствие водорода, который сам по себе не поглощает видимых лучей, вызывает, кроме тепло- вого, также и «химическое поглощение» этих лучей. Заметим, что по вопросу об условиях фотохимической реакции соединения хлора и водорода было произведено большое число исследований после первых, классических, Bunsen'a и Roscoe, которые подробно были рассмотрены в т. II. Оказывается, что чистый хлор в присутствии водяных паров перево- дится под действием света в особое состояние, при котором к его молекулам пристают частицы пара, так что образуются особые кон- денсационные ядра. Эти ядра наблюдал E. Radel (1915) при

помощи ультрамикроскопа (т. II); они при освещении быстро растут, а в темноте вновь уменьшаются. Это и другие явления заставляют думать, что свет не всегда непосредственно вызывает данную реакцию, но что иногда, под его влиянием, образуются трудно уловимые промежуточные вещества, благодаря наличности которых и происходит химическая реакция.

Во всяком случае мы должны себе представить, что атом или молекула, поглотившие лучистую энергию, тем самым переходят в новое, физически измененное состояние, при котором запас энергии больше чем в состоянии нормальном. Изменяется при этом также и способность к химическим реакциям.

Великая заслуга А. Einstein'а заключается в том, что он приложил квантовую теорию света к фотохимическим явлениям и тем самым положил прочные основы теоретической фотохимии. Как раз на эту работу было указано в той мотивировке, которая сопровождала присуждение ему Нобелевской премии (1922). Фотохимический закон А. Einstein'а: на каждую молекулу, участвующую в фотохимической реакции, приходится одна кванта поглощенной лучистой энергии. Если молекула поглотила кванту, то она участвует в фотохимической реакции, или иначе: число поглощенных световых квант равно числу реагирующих молекул. Обозначим через  $Q$  выраженное в больших калориях количество энергии, которое поглощается грамм-молекулой вещества, если на каждую молекулу приходится одна световая кванта  $h\nu$ . Очевидно

$$Q = N h \nu = N \frac{h c}{\lambda} \dots \dots \dots (3)$$

где  $N$  — число Авогадро,  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света. Подставляя  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ,  $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$ ,  $c = 3 \cdot 10^{10}$  и выражая  $\lambda$  в сантиметрах, получаем  $Q$  в эргах; имеем:

$$Q = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{\lambda (см)} = \frac{1,189 \cdot 10^8}{\lambda (см)} \text{ эрг.}$$

Если  $\lambda$  выразить в  $\mu = 10^{-4}$  см и  $Q$  выразить в больших калориях (1 б. кал. =  $4,18 \cdot 10^{10}$  эрг.), то получается

$$Q = \frac{1,189 \cdot 10^8 \cdot 10^4}{4,18 \cdot 10^{10}} = \frac{28,44}{\lambda (\mu)} \text{ больш. кал.} \dots \dots \dots (4)$$

Таким образом, каждому лучу соответствует определенное число  $Q$  больших калорий. Для видимых, ультрафиолетовых и для неотдаленных инфракрасных лучей имеем такие числа:

$\lambda =$	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,0 $\mu$	}	. . . . . (5)
$Q =$	142,2	94,8	71,1	47,8	35,5	28,4 больш. кал.		

Подробности механизма фотохимических действий еще нельзя считать всесторонне выясненными. Особый интерес представляет случай фото-

химического разложения, т.-е. диссоциации вещества. По мнению некоторых ученых, первичный процесс заключается в том, что молекула переходит за счет поглощенной кванты в возбужденное состояние, при чем она приобретает потенциальную энергию, соответствующую измененному расположению электронов. Но чтобы эта энергия могла быть затрачена на работу диссоциации молекулы, она должна сперва перейти в энергию движения атомов, входящих в состав этой молекулы. Такой переход может произойти при столкновении возбужденной молекулы с другой молекулой или атомом, прежде чем первая могла перейти в нормальное состояние, излучая поглощенную кванту. Приходится допустить наличие удара второго рода, при котором, однако, только часть энергии возбужденной молекулы передается другой молекуле (или атому), а остальная часть переходит в энергию вращения молекулы и колебательных движений ее атомов. Понятно, что эти две формы энергии могут затем вызвать диссоциацию молекулы. Из сказанного следует, что энергия первоначально поглощенной кванты может или даже должна быть больше той энергии, которая эквивалентна работе диссоциации. Что такой случай возможен, мы видели на примере флуоресценции  $J_2$ , когда каждая молекула поглощает одну кванту зеленой ртутной линии, при чем на грамм-молекулу иода приходится 51,7 большой калории, между тем как работа диссоциации той же грамм-молекулы требует только 34,5 больших калорий.

По мнению других ученых (Warburg, Nernst), возбуждение молекулы в смысле теории Бора не есть необходимое условие фотохимического разложения, но что первичный процесс во многих случаях и заключается в этом разложении молекулы на счет энергии поглощенной кванты.

Количество энергии  $Q$ , поглощенной, согласно закону Эйнштейна, одной грамм-молекулой вещества, определяется формулами (3) и (4). Однако, одновременно с этим фотохимическим поглощением лучистой энергии, может происходить и поглощение обыкновенное, которое можно назвать термическим. Обозначим через  $\alpha$  термический коэффициент поглощения, через  $\beta$  фотохимический. Положим, что вещество, в котором возникает фотохимическая реакция, имеется в виде слоя, толщина которого  $d$ , и что через одну из сторон слоя вступает в него поток лучистой энергии  $J_0$ ; часть  $A$  этой энергии поглощается и переходит в теплоту, а часть  $B$  тратится на работу химического превращения. В таком случае величина

$$k = \frac{B}{A + B} \dots \dots \dots (6)$$

может быть названа коэффициентом фотохимического полезного действия. Если  $x$  расстояние точки от плоскости, через которую вступает поток  $J_0$  и  $J$  энергия потока в этой точке, то

$$dJ = -J(\alpha + \beta) dx \dots \dots \dots (6, a)$$

$$dA = J\alpha dx, \quad dB = J\beta dx \dots \dots \dots (6, b)$$

Формула (6, а) дает

$$J = J_0 e^{-(\alpha + \beta)x} \dots \dots \dots (6, c)$$

Вся поглощенная в слое энергия, равная  $A + B$ , получится, если в (6,с) подставить  $x = d$  и взять разность  $J - J_0$ . Итак

$$A + B = J_0 \{ 1 - e^{-(\alpha + \beta)d} \} \dots \dots \dots (6, d)$$

Подставим (6, с) в выражение (6, b) для  $dB$ ; тогда

$$dB = \beta J_0 e^{-(\alpha + \beta)x} dx;$$

отсюда

$$B = \beta J_0 \int_0^d e^{-(\alpha + \beta)x} dx = \frac{\beta}{\alpha + \beta} J_0 \{ 1 - e^{-(\alpha + \beta)d} \} \dots \dots (6, e)$$

Вставив (6, d) и (6, e) в (6), получаем

$$k = \frac{B}{A + B} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} \dots \dots \dots (7)$$

Эта формула показывает, что коэффициент полезного действия не зависит ни от интенсивности  $J_0$  падающих лучей, ни от толщины  $d$  слоя испытуемого вещества. Заметим, что мы здесь обозначаем буквой  $B$  не ту часть лучистой энергии, которая по закону Эйнштейна поглощается молекулами при их первоначальном возбуждении, но лишь ту, которая фактически тратится на работу химической реакции и которая может быть определена на основании термохимических измерений. Излишек, который при столкновении передается другим молекулам или атомам, относится к части  $A$ , т.е. к термическому поглощению.

Мы имели бы идеальный случай приложения и возможной проверки закона Эйнштейна, если бы вся лучистая энергия, поглощенная одной грамм-молекулой, равнялась бы  $Q = Nh\nu$ , см. (3) и (4), и расходовалась бы исключительно только на определенную химическую реакцию, продукты которой не подвергались бы дальнейшим химическим реакциям и могли бы быть количественно измерены. В этом случае мы должны иметь, если только закон Эйнштейна верен,

$$Q = q, \dots \dots \dots (8)$$

где  $q$  — количество энергии (в больших калориях), которое по термохимическим данным требуется рассматриваемой реакцией на одну грамм-молекулу исходного материала. На деле мы часто имеем

$$Q > q; \dots \dots \dots (8, a)$$

даже если ни малейшая часть энергии  $Q$  не переходит в энергию тепловую. Дело в том, что часть возбужденных молекул может перейти в нормальное состояние, не успев подвергнуться тем внешним влияниям, которые вызы-

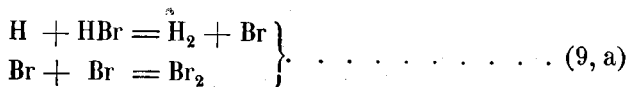
вают расходование поглощенных квант на работу химическую. Встречаются, однако, и такие случаи, когда

$$Q < q. \dots \dots \dots (8, b)$$

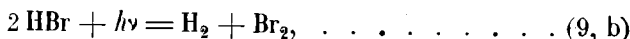
В этом случае количество окончательных продуктов происшедшей химической реакции больше того, которое вычисляется по формуле (4) и по термохимическим данным. Исследование таких случаев показало, что они объясняются возникновением, после первичной, фотохимической реакции, дальнейших, уже чисто химических, вторичных реакций, которые, в результате, и могут дать большое количество окончательных продуктов, значительно превышающее вычисленное по формулам (8) и (4). Классическим примером представляется фотохимическое разложение бромистого водорода  $\text{HBr}$ , исследованное Е. Вагбург'ом (1916), который нашел, что на каждую кванту поглощенной лучистой энергии приходится разложение двух молекул  $\text{HBr}$ , согласно формуле  $2 \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$ . Однако противоречия закону Эйнштейна здесь нет. Первичная реакция происходит строго по этому закону, что мы условно можем выразить формулой



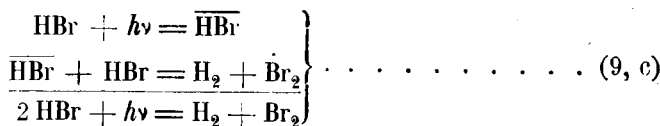
За этой первичной следуют две вторичные реакции:



Таким образом, мы практически имеем непосредственно наблюдаемый результат в виде



однако не противоречащий закону Эйнштейна. Здесь мы считали, что первичная реакция заключается в диссоциации молекулы. Мы получим тот же результат, если допустим, что поглощенная кванта возбуждает молекулу, а диссоциация является следствием столкновения. Обозначая возбужденную молекулу через  $\overline{\text{HBr}}$ , имеем такую схему



Результат тот же, как в (9, b). Нечто вполне аналогичное представляет фотоллиз  $\text{HJ}$ . В следующей табличке  $\lambda$  длина волны (в  $\mu$ ) лучей, которыми Е. Вагбург пользовался при фотоллизе  $\text{HBr}$  и  $\text{HJ}$ ;  $n$  число молекул разложенного вещества на одну кванту поглощенной энергии.

$\lambda = 0,207$	$0,253$	$0,207$	$0,255$	$0,282 \mu$	}	$\dots \dots \dots (10)$
$n = 2,10$	$2,00$	$1,98$	$2,08$	$2,10$		

В пределах ошибок наблюдений можно принять  $n = 2$ .

В предыдущих главах нам уже несколько раз приходилось встречаться с такими явлениями, законы которых не могут быть объяснены волновой теорией лучистой энергии; они резко противоречили логически обоснованным предсказаниям этой теории. Те же законы объяснялись очень просто квантовой теорией лучистой энергии, как, очевидно, необходимые следствия, вытекающие из основных представлений этой теории. Сказанное относится к законам фотоэлектрических явлений (гл. XI) и к различным явлениям фотолуминесценции. Теперь мы встречаемся с подобным же случаем, стремясь объяснить фотохимические явления. Оставаясь в узких, выше намеченных рамках, мы ограничиваемся указанием двух фактов, которые требуется объяснить.

1. Способность лучистой энергии вызывать химические реакции уменьшается с увеличением длины волны. Существуют химические реакции, которые вызываются ультрафиолетовыми, фиолетовыми и синими лучами, но вовсе не происходят под влиянием лучей желтых, красных и инфракрасных. Таким образом, например, самые интенсивные красные лучи не вызывают химической реакции, которая, однако, происходит при действии ультрафиолетовых лучей весьма слабой интенсивности.

2. При одинаковых количествах поглощенной лучистой энергии, количество вещества, подвергающееся фотохимическому действию, иногда в известных пределах растет с увеличением длины волны. Этот второй факт не противоречит первому, как могло бы казаться. Дело в том, что он относится к не широкой области тех лучей, которые вообще способны вызывать фотохимическую реакцию. Второй факт можно еще несколько иначе выразить. Для того, чтобы одно и то же весовое количество данного вещества подверглось фотохимическому действию, требуется иногда тем меньшее количество световой энергии, чем больше длина волны. Для примера возьмем разложение HJ, исследованное E. Warburgom; лучи, которыми он пользовался, приведены в табличке (10). Реакция происходит аналогично формулам (9), (9, а) и (9, b). Это значит, что для разложения двух грамм-молекул HJ необходимо, чтобы лучистая энергия первично разложила одну грамм-молекулу. Для этой первичной реакции затрачиваются  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  квант любого луча, способного произвести реакцию. В следующей табличке даны те же длины волн  $\lambda$  (в  $\mu$ ), которые приведены в табличке (10) и соответствующие им количества поглощенной энергии  $Q = Nh\nu$ , см. табличку (5):

$\lambda =$	0,207	0,253	0,282 $\mu$	}	(11)
$Q =$	137	112,3	100,8 б. кал.		

Чем больше длина волны, тем меньше количество затраченной энергии  $Nh\nu$ . Для разложения одной грамм-молекулы HJ требуется  $q = 60$  б. калорий, так что для всех трех лучей мы имеем случай (8, а), т.-е.  $Q > q$ . Избыток переходит в тепловую энергию. Мы имеем  $Q = q = 60$  б. калорий

при  $\lambda = 0,474 \mu$ , а потому следует ожидать, что для  $\lambda > 0,474 \mu$  разложения HJ произойти не может; это, повидимому, и подтверждается.

Объяснить приведенные два факта волновой теорией невозможно. С точки зрения квантовой теории лучистой энергии эти факты являются необходимым следствием тех представлений, которые лежат в основе этой теории. Факт первый сводится к тому, что мы должны иметь

$$Q = N h \nu \geq q \dots \dots \dots (12)$$

Чем больше  $h\nu$  (чем меньше  $\lambda$ ), тем легче произойдет первичный процесс, или, при другом взгляде на дело, тем сильнее будет первичное возбуждение молекулы, поглотившей одну кванту. Когда

$$h\nu < \frac{q}{N}, \dots \dots \dots (12, a)$$

то кванта не может произвести действия на молекулу, а число квант, т.-е. интенсивность лучей, никакой роли не играет. Особенно просто объяснение второго факта в его первой формулировке. В одинаковых количествах лучистой энергии, т.-е. когда

$$\Sigma h\nu = A \dots \dots \dots (12, b)$$

где  $A$  — заданное постоянное число (например 1 б. калория), очевидно число квант тем больше, чем они сами меньше, т.-е. чем больше  $\lambda$ . А по закону Эйнштейна отсюда следует, что и число молекул, подвергающихся фотохимической реакции, тем больше, чем больше  $\lambda$ . И здесь мы видим торжество квантовой теории света. Но это еще не все. Интенсивность действия лучистой энергии, преодолевающей силы химического средства (§ 1) и колоссально превышающей действие одинакового количества тепловой энергии, непонятно с точки зрения волновой теории. Действительно, по этой теории притекающая лучистая энергия должна была бы действовать одинаково на все молекулы данного вещества, и не видно, почему действие могло бы в такой степени концентрироваться на отдельных молекулах, что они подвергаются химическому разложению. Квантовая теория дает простой ответ: фотохимическому действию подвергаются только те молекулы, в которые попадают световые кванты. Любопытно сравнить действие такой кванты с действием нагревания данного вещества. Так как о теплоемкости последнего ничего общего сказать нельзя, мы поставим вопрос в таком виде: при какой абсолютной температуре  $T$  окажется, что кинетическая энергия одного поступательного движения молекулы равняется кванте луча, поглощенной этой молекулой? Из кинетической теории газов (т. I) известно, что энергия  $J$  поступательного движения всех молекул грамм-молекулы газа определяется формулой

$$J = \frac{3}{2} RT \dots \dots \dots (13)$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная 1,985 мал. калорий или, в *C. G. S.* единицах,

$$R = 1,985 \cdot 4,18 \cdot 10^7 \text{ эргов.} \dots \dots \dots (13, \text{ а})$$

Энергия  $i$  поступательного движения одной молекулы равна  $i = J : N$ , где  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  число Авогадро. Итак

$$i = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} \dots \dots \dots (13, \text{ б})$$

По условию нашей задачи, мы имеем  $i = h\nu = hc : \lambda$ , где  $c$  скорость света и  $\lambda$  выражено в сантиметрах. Итак, мы имеем

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N},$$

откуда

$$T = \frac{2Nhc}{3\lambda R} \dots \dots \dots (13, \text{ в})$$

Если  $\lambda$  выражать в  $\mu$ , то в знаменателе следует добавить множитель  $10^{-4}$ . Подставляя (13, а) в (13, в), получаем

$$T = \frac{2 \cdot 6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,54 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{3 \cdot 1,985 \cdot 4,18 \cdot 10^7 \cdot 10^{-4} \lambda (\mu)} = \frac{9500}{\lambda (\mu)} \dots \dots \dots (14)$$

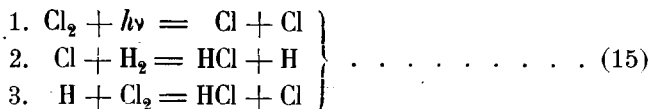
Эта формула связывает каждую длину волны с некоторой температурой  $T$ . Примем, например,  $\lambda = 0,2 \mu$ ; тогда получаем

$$\lambda = 0,2 \mu \dots \dots T = 47\,500^\circ \dots \dots \dots (14, \text{ а})$$

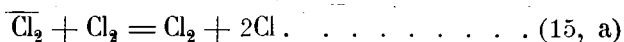
Получается чудовищная температура, во всяком случае прекрасно иллюстрирующая ту концентрацию лучистой энергии на отдельных молекулах, которая так понятна для квантовой теории и так чужда волновой. Любопытно, что *J. Stark* уже в 1908 г. высказал мысли, почти вполне совпадающие с теми, которые здесь изложены. Отметим, что из теории Эйнштейна вытекает независимость первичного фотохимического эффекта от температуры и от давления.

Выше было упомянуто, что существуют два предположения относительно сущности первичного фотоэлектрического действия: первое допускает, что первичное действие заключается в возбуждении молекулы, т.-е. в поднятии электрона на более высокий уровень энергии, а диссоциация является следствием удара второго рода между возбужденной молекулой и другими молекулой или атомом; второе предположение считает за первичный акт непосредственную диссоциацию молекулы. Укажем, как эти два предположения рассматривают случай фотосинтеза  $\text{HCl}$  в смеси  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$ , который подробно изучали *Bunsen* и *Roscoe* (т. II). Здесь свет играет роль как бы катализатора, ибо достаточно действия весьма малого количества света малой длины волны, чтобы вызвать соединение огромного числа атомов

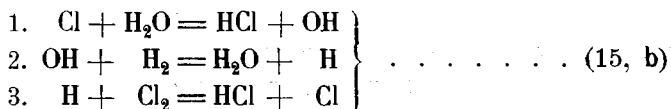
хлора и водорода. Приходится допустить, что каждая кванта, действуя как «освобождающий механизм», заставляет реакцию начаться; а продолжается она затем уже самостоятельно. Исходя из представления о непосредственной диссоциации молекул под влиянием света, W. Nernst следующим образом описывает течение всей реакции. Кванта  $h\nu$  разлагает одну молекулу  $\text{Cl}_2$ ; дальнейший ход выясняется следующей табличкой:



Затем реакции 2 и 3 повторяются, при чем образуются все новые и новые молекулы  $\text{HCl}$ . Дальнейшее течение прекращается, когда встретятся два атома  $\text{H}$  или  $\text{Cl}$ , или атом  $\text{H}$  с молекулой кислорода, присутствие которого, как и паров воды, почти неизбежно. Как показал А. Соehn, присутствие водяных паров даже необходимо для лучей синевато-фиолетовых, которые на совершенно сухую смесь  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  не действуют, хотя хлор эти лучи поглощает; в присутствии же паров  $\text{H}_2\text{O}$  реакция происходит. О. Stern и М. Volbmer (1920) дают объяснение, основанное на первом предположении (см. выше). Они показывают, что молекула  $\text{Cl}_2$  не может диссоциироваться, но лишь возбуждается квантой  $h\nu$  синевато-фиолетового луча; полученная ею энергия недостаточна, чтобы при столкновении разложить молекулу  $\text{H}_2$ . Но возбужденная молекула  $\text{Cl}_2^*$  при столкновении с другой молекулой  $\text{Cl}_2$  дает реакцию



Затем следуют реакции



которые все три повторяются с образованием дальнейших молекул  $\text{HCl}$ . На попытках приложить учение Эйнштейна к явлениям, которыми пользуются в фотографии, мы не останавливаемся.

В заключение рассмотрим еще один интересный случай фотолиза, для которого мы имеем  $Q < q$ , что, очевидно, сводится к тому, что кванта, поглощенная молекулой, недостаточна, чтобы вызвать ее диссоциацию ( $Q$  и  $q$  относятся к грамм-молекуле). Это случай разложения  $\text{NH}_3$  лучами  $\lambda = 0,207 \mu$ , исследованный Е. Warburg'ом (1911), который в статье, появившейся в 1924 г., присоединяется к объяснению, основанному на теории Бора и допущении ударов второго рода. Кванта луча  $\lambda = 0,207 \mu$  слишком мала, чтобы разложить молекулу  $\text{NH}_3$  на ее составные части, т.е. на атомы азота и водорода. Но таковые ведь и не получаются, так как наблюдение обнаруживает, как результат фотолиза, молекулы  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ . Весь процесс протекает таким образом. Кванта луча  $0,207 \mu$  приводит

молекулу  $\text{NH}_3$  в возбужденное состояние  $\overline{\text{NH}}_3$ . При столкновении возбужденной молекулы с невозбужденной происходит реакция

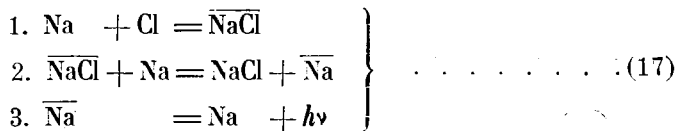


при которой не появляются атомы. Эта реакция требует лишь  $1/6$  часть энергии кванты луча  $0,207\mu$ . Мы видим, что и здесь, как в примере фотолиза  $\text{HBr}$ , см. (9) и (9, a), на каждую поглощенную кванту должно получиться разложение двух молекул  $\text{NH}_3$ . Однако, оказывается, что на  $n$  поглощенных квант приходится не  $2n$  разложенных молекул  $\text{NH}_3$ , но примерно в 8 раз меньше, т. е.  $0,23\%$  числа, соответствующего закону Эйнштейна, который требует, чтобы число поглощенных квант равнялось числу разложенных молекул. Приходится допустить, что для большинства возбужденных молекул поглощенная ими энергия излучается прежде, чем они доходят до столкновения, или что при столкновениях второго рода та же энергия не тратится на химическую реакцию (16), но переходит в энергию теплового движения сталкивающихся молекул.

В конце вышеупомянутой, весьма интересной статьи (1924 г., доклад на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Инсбруке) E. Warburg подводит итоги того, что новая теория дала фотохимии. Заимствуем некоторые из его мыслей. Гипотеза квант имела в фотохимии блестящий успех в предельном случае  $Q = q$ , когда закон Эйнштейна точно выполнен, и продукты фотолиза могут быть вычислены по данному количеству поглощенной лучистой энергии, подобно тому как продукты электролиза вычисляются по данному количеству электричества, протекшего через электролит. Но и для других случаев квантовая гипотеза дает ценные указания, так как ею определяется энергия, первоначально поглощаемая отдельными молекулами, а отсюда и число молекул, участвующих в фотохимическом процессе. Вводя ту или другую гипотезу относительно дальнейших процессов, можно вычислить верхний предел для количества окончательных продуктов фотолиза. Однако, большое затруднение для дальнейшего развития теоретической фотохимии заключается в том, что мы здесь имеем дело с молекулами, о возбуждении которых, с точки зрения теории Бора, мы мало знаем и для которых поглощенная энергия может быть затрачена не только на поднятие электрона до более высокого уровня, но и на увеличение энергии вращательного движения всей молекулы и колебательного движения входящих в ее состав атомов. Далее, мало известно о времени задержки электронов, которая, очевидно, играет важную роль. Наконец, известно, что химическая реакция, которая, по энергетическим или термодинамическим соображениям, могла бы произойти, в действительности далеко не всегда происходит. Поэтому E. Warburg рекомендует прежде всего заняться изучением всех этих вопросов безотносительно к фотохимическим процессам.

Покончив с новой теорией фотохимических явлений, основанной на законе Эйнштейна и на разного рода соображениях, связанных с учением о квантах, мы обратимся к вопросу о явлении, которое можно назвать как бы обратным фотохимическому, а именно к явлению свечения при

химических реакций х. Здесь не место говорить об обширном опытном материале, относящемся к этому явлению. Нас может интересовать только объяснение свечения, основанное на теории Бора и связанных с нею представлениях о возбуждении атомов и молекул. Поэтому мы ограничимся изложением двух работ, которые появились в последнее время и теоретическое объяснение которых представляет особенно большой интерес. Первую из этих работ произвели F. Haber и W. Zisch в 1922 г.; она относится к реакции соединения паров натрия с хлором. Опыты производились следующим образом. Через нагретую трубку, содержащую натрий, проходила струя азота, увлекавшая пары натрия, которые оказывались сильно разбавленными азотом. Смесь вступала через маленькое сужение в другую трубку, в которую сбоку входила струя сухого хлора. В этой трубке получалось желтое пламя, температура которого не превышала 500°. Оказалось, что свечение состоит из желтой натровой линии *D*; такое свечение не могло быть термическим, так как при 500° пары натрия не дают заметного свечения. Во второй трубке образовывались пары NaCl, которые ни в каком случае не могли быть источником желтого свечения, так как соединения всегда дают спектры полосатые. Желтая линия могла испускаться только атомами натрия, которые, как оказывается, начинают светиться, когда они примешаны к возникающим молекулам NaCl. Для объяснения этого интересного явления мы должны допустить, что при соединении атомов Na и Cl сперва образуется молекула  $\overline{\text{NaCl}}$ , сохраняющая в течение некоторого времени всю ту энергию, которая в конце концов переходит в тепловую энергию реакции  $\text{Na} + \text{Cl} = \text{NaCl}$ , за вычетом реакции разложения молекулы хлора  $\text{Cl}_2$ . Заметим, что реакция образования одной грамм-молекулы NaCl из одного грамм-атома Na и одной половины грамм-молекулы  $\text{Cl}_2$  выделяет всего 77 б. калорий. Вот эта-то энергия и остается в течение некоторого времени в молекулах  $\overline{\text{NaCl}}$ , которые мы должны себе представить находящимися в каком-то особом, возбужденном состоянии. При столкновениях этих возбужденных молекул  $\overline{\text{NaCl}}$  с атомами Na, их запасенная энергия передается этим атомам, которые сами возбуждаются, т.-е. их валентные электроны поднимаются до первой из возможных орбит. Когда эти электроны возвращаются к своим нормальным орбитам, испускается желтая линия *D*. Таким образом, мы имеем следующий ряд реакций.



где  $h\nu$  кванта желтого луча *D*. Возможность такого рода явствует из того, что квантовая энергия  $Q = N h\nu$  ( $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ ) желтого луча *D* ( $\lambda = 0,5893 \mu$ ) равняется только 49 б. калориям, см. табличку (5), между тем как реакция образования NaCl дает (см. выше) 77 б. калорий. Ясно, что реакция 2 вполне возможна, т.-е. что возбужденная молекула  $\overline{\text{NaCl}}$  может возбудить атом Na. Все эти соображения прекрасно подтверждаются вторым

опытом Haber'a и Zisch'a, при котором они, вместо Na, брали пары ртути. Здесь также получалось свечение, но оно было зеленовато-голубым и давало полосатый спектр (0,300 до 0,595  $\mu$ ), и никаких следов первой линии 0,2537  $\mu$  ртути не появлялось. Это понятно, так как для этого луча энергия  $\theta = Nh\nu$  равна 111 больш. калориям, см. табл. (5), между тем как реакция  $Hg + Cl_2 = HgCl_2$  выделяет всего только 53 больш. калории. Ясно, что возбужденная молекула  $HgCl_2$ , содержащая энергию 55 б. калорий:  $N$ , не может возбудить атома ртути, требующего 111 б. калорий:  $N$ .

Вторую, также весьма интересную, работу произвели H. Fränzl и H. Kallman (1925). С фактической стороны они нашли следующее. Повторяя опыт Haber'a и Zisch'a с Na и  $Cl_2$ , они примешивали к парам натрия еще пары Hg. Тогда оказалось, что, кроме линии  $D$ , получалась также и линия 0,2537  $\mu$  ртути; при отсутствии паров Na эта линия исчезала, как в опытах Haber'a и Zisch'a (см. выше). Оказалось, что интенсивность ртутной линии растет пропорционально интенсивности натриевой линии  $D$ . Таким образом, возникновение молекул NaCl может вызвать испускание линии ртути. Когда они повторили тот же опыт с бромом, вместо хлора, то ртутная линия, несмотря на продолжительную экспозицию, не появлялась. Отсюда следует, что возникновение молекул Hg не может вызывать ртутной линии 0,2537  $\mu$ . Мы приводим объяснение авторов, по видимому единственно возможное. Оно сводится к следующему. Энергия диссоциации грамм-молекулы NaCl может быть лишь приблизительно оценена в 109 б. калорий, каковое число, вероятно, должно быть увеличено. Истинное число, по видимому, достаточно для возбуждения атома Hg (111 б. кал. для линии 0,2537  $\mu$ ), особенно, если допустить, что первоначальное возбуждение заключается в переходе электрона на метастабильную орбиту  $2p_3$ , для чего требуются только 107 б. кал. Для NaHg вычисление дает только 101 б. кал., что во всяком случае недостаточно для возбуждения атома Hg. Рассуждения авторов основаны на допущении, что возникшая и временно возбужденная молекула  $\overline{NaCl}$  содержит весь тот запас энергии, который соответствует ее диссоциации, т.-е. более чем (109:  $N$ ) больших калорий. Но реакция образования  $2NaCl$  из  $2Na$  и  $Cl_2$  должна сопровождаться еще диссоциацией молекулы  $Cl_2$ , так что из энергии образования  $Na + Cl = NaCl$  должна быть вычтена половина энергии, затрачиваемой при реакции  $Cl_2 = Cl + Cl$ . Атом натрия должен вырвать один из атомов молекулы  $Cl_2$ , а потому возникшая молекула  $\overline{NaCl}$  не может содержать всей той энергии, которая соответствует одной только диссоциации NaCl на атомы Cl и Na. Мы привели выше число 77 б. кал., которые дают Haber и Zisch для образования грамм-молекулы NaCl из Na и  $Cl_2$ . Однако, при реакции  $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$  освобождается один атом Cl, который, при встрече с одним атомом Na, может дать молекулу  $\overline{NaCl}$ , содержащую весь запас энергии (109:  $N$ ), достаточный для возбуждения атома Hg. Авторы указывают, что элементарные процессы, из которых складывается реакция образования NaCl из паров Na и газообразного хлора  $Cl_2$ , нам неизвестны, но что

между ними должен встречаться также и процесс непосредственного соединения атомов Na и Cl.

**§ 4. Химическая постоянная.** В учении об упругости насыщенного пара играет большую роль некоторая величина, которую W. Nernst назвал «химической постоянной». Мы считаем бесполезным посвящать ей краткую статью, хотя, к сожалению, нам придется опустить самое существенное и интересное, а именно вывод основной формулы. В настоящее время существует уже целый ряд ее выводов, но все они по своей чрезвычайной сложности и по характеру того научного материала, которым они пользуются, далеко выходят за рамки «Курса физики». Несмотря на это, мы, по двум причинам, все-таки решились изложить вопрос о химической постоянной. Во-первых, этот вопрос представляет огромный интерес благодаря появлению постоянной  $h$  Планка в такой области физических явлений, которая весьма далека от всего, с чем мы встречались в предыдущих главах. Во-вторых, вопрос о химической постоянной не был изложен в т. III, между тем как он, несомненно, должен представить интерес и для занимающихся физикой.

В т. III, гл. X, § 6 были выведены общие формулы равновесия двухфазной системы, а в гл. XI, § 5 эти формулы были приложены к случаю системы, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара. Одна из этих формул имела вид

$$\rho = AT(\sigma - s) \frac{dp}{dT}.$$

Здесь  $\rho$  — скрытая теплота испарения, выраженная в тепловых единицах,  $A$  — термический эквивалент работы,  $T$  — абсолютная температура,  $\sigma$  и  $s$ , соответственно, — удельные объемы пара и жидкости,  $p$  — упругость насыщенного пара, как функция температуры (нагревание на  $dT$  должно сопровождаться таким увеличением  $dp$  упругости, при котором пар остается насыщенным). В этой формуле мы введем следующие изменения: 1) мы пренебрегаем величиной  $s$  сравнительно с  $\sigma$ ; 2) мы принимаем  $A = 1$ , т.е. выражаем обе стороны в абсолютных единицах (эрги на грамм вещества); 3) объем пара обозначим через  $v$ . Тогда наша формула принимает вид

$$\rho = Tv \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (18)$$

Далее, мы отнесем эту формулу к грамм-молекуле вещества (т. I) и примем, что температура настолько низка, что к насыщенному пару можно прилагать законы идеальных газов, т.е. формулу

$$pv = RT, \dots \dots \dots (18, a)$$

где  $R$  — газовая постоянная, отнесенная к грамм-молекуле (т. I). Эта величина, одинаковая для всех газов, выражается в малых калориях (на один градус) так:

$$R = 1,985 (= 2) \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (18, b)$$

т.-е. приблизительно  $R=2$ . Взяв  $v$  из (18, а) и подставив в (18), получаем

$$\rho = RT^2 \frac{d \lg p}{dt}, \dots \dots \dots (19)$$

где  $\lg$ —знак натурального логарифма. В т. III, гл. XI, § 4 было указано, что скрытая теплота испарения  $\rho$  состоит из двух частей:  $\rho_i$ , которая тратится на внутреннюю работу разъединения частиц, и  $\rho_e$  — на внешнюю работу расширения. Очевидно,  $\rho_e = pv$ , а потому, см. (18, а),

$$\rho_i = \rho - \rho_e = \rho - pv = \rho - RT \dots \dots \dots (19, а)$$

Введем величину

$$\xi = \frac{1}{v}, \quad p = \xi RT \dots \dots \dots (19, б)$$

по обозначению Nernst'a, который ее называет «концентрацией» газовой фазы. Имеем

$$\lg \xi = \lg p - \lg T - \lg R \dots \dots \dots (19, в)$$

Подставим (19) в (19, а); тогда

$$\rho_i = RT^2 \left( \frac{d \lg p}{dT} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (19, д)$$

Но (19, в) показывает, что величина в скобках равна производной от  $\lg \xi$  по температуре  $T$ . Итак

$$\rho_i = RT^2 \frac{d \lg \xi}{dT} \dots \dots \dots (20)$$

Эта формула вполне аналогична (19). Путем интегрирования можно из (19) и (20) определить  $\lg p$  или  $\lg \xi$ . Но для этого необходимо знать  $\rho = f(T)$  до возможно низких температур. Кроме того, при интегрировании войдет неопределенная постоянная интегрирования, которая и представляет предмет рассмотрения этого параграфа. W. Nernst, в книге, посвященной его термодинамической теореме (т. III, гл. IX, § 11) приводит следующий дальнейший вывод. Положим, что опытные исследования привели к эмпирическому выражению для скрытой теплоты испарения:

$$\rho = \rho_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots, \dots \dots (21)$$

где  $\rho_0$  — скрытая теплота испарения при температуре абсолютного нуля,  $\alpha, \beta, \gamma \dots$ —постоянные коэффициенты. Если (21) подставить в (19), то интегрирование дает

$$\lg p = \int \frac{\rho dT}{RT} = -\frac{\rho_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \lg T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + i, \dots (22)$$

где  $i$ —постоянная интегрирования. Далее, (19, в) дает

$$\lg \xi = -\frac{\rho_0}{RT} + \left( \frac{\alpha}{R} - 1 \right) \lg T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + i', \dots (23)$$

где

$$i' = i - \lg R \dots \dots \dots (23, а)$$

Величины  $i$  и  $i'$  Nernst называет химическими постоянными, так как они зависят от природы вещества. Можно рассуждать иначе. Первое начало термодинамики, т.е. принцип сохранения энергии, дает формулу, впервые выведенную Kirchhoffom

$$\frac{d\rho}{dt} = C_p - c_p, \dots \dots \dots (23, b)$$

где  $C_p$  и  $c_p$ , соответственно, молекулярные теплоемкости при постоянном давлении пара и жидкости; (23, b) дает

$$\rho = \rho_0 + \int_0^T C_p dT - \int_0^T c_p dT \dots \dots \dots (23, c)$$

Теперь (22) дает

$$\lg p = -\frac{\rho_0}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_p dT}{T^2} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_p dT}{T^2} + i \dots (24)$$

Затем (19, c) дает выражение для  $\lg \xi$ , в которое войдет  $i'$ , см. (23, a). Мы уже предполагали, что пар находится при весьма низкой температуре; это дало нам возможность принять справедливость формулы (18, a). Теперь введем специальное предположение, что мы имеем дело с одноатомным паром, или с таким не-одноатомным, который при наличной низкой температуре ведет себя как одноатомный. Мы видели (т. III), что сюда относится водород ( $H_2$ , опыты Eucken'a); при низких температурах прекращается вращательное движение молекул. Для таких газов и паров мы имеем

$$C_p = \frac{5}{2} R \dots \dots \dots (24, a)$$

(т. III, гл. IV, § 14); кроме того, при очень низких температурах можно пренебречь молекулярной теплоемкостью  $c_p$  жидкости. Тогда (23, c) дает

$$\rho = \rho_0 + \frac{5}{2} RT, \dots \dots \dots (24, b)$$

так что в (21) имеем  $\alpha = 2,5R$ ,  $\beta = \gamma = \dots = 0$ . Тогда (22), (23) и (23, a) дают

$$\lg p = -\frac{\rho_0}{RT} + 2,5 T + i \dots \dots \dots (25)$$

$$\lg \xi = -\frac{\rho_0}{RT} + 1,5 T - \lg R + i \dots \dots \dots (25, a)$$

Это те окончательные формулы, которые может дать термодинамика в связи с эмпирически найденными фактами для насыщенного одноатомного пара при весьма низких температурах, а также для двуатомного, если он ведет себя как одноатомный. Как видно, даже для этого, весьма частного, случая вопрос не решен, так как в формулах остается неопределенная «химическая» постоянная, о величине и зависимости которой от рода вещества можно было судить, только сравнивая результаты наблюдений с формулой (25).

Начиная с 1912 г., стали появляться попытки теоретического вывода формулы для химической постоянной  $i$ . В настоящее время таких выводов существует немало число (около 8), но, как уже было сказано, мы ни одного из них здесь привести не можем. Все они приводят к одной и той же формуле, но, по существу, выводы чрезвычайно различны. Наиболее характерным и поразительным представляется появление постоянной  $h$  Планка в окончательном выражении величины  $i$ . Ясно, что в основе или на пути всех выводов встречается квантование, которое, однако, в одних выводах относится к газообразной фазе, а в других — к веществу, находящемуся на дне. Приведем прежде всего самую формулу:

$$i = \lg \frac{2\pi R^2 \sqrt{2\pi R}}{N^4 h^3} + \frac{3}{2} \lg M \dots \dots \dots (26)$$

Здесь  $R$ , как и выше, — газовая постоянная для грамм-молекулы вещества;  $N = 6,06 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро-Милликена,  $h$  — постоянная Планка,  $M$  — масса грамм-молекулы, т.е. атомный или молекулярный вес вещества,  $\lg$  — знак натурального логарифма. История появления этой формулы следующая. Впервые ее вывели, независимо друг от друга, O. Sackur (1912) и H. Tetrode (1912). Первый, полный кинетико-статистический вывод дал O. Stern (1913 — 1919); этот вывод помещен в книге Nernst'a (стр. 139). Stern кладет в основу вывода определенную молекулярно-механическую модель твердого тела, находящегося в равновесии со своим паром, и выводит для нее формулу, в которую входит частота  $\nu$  собственных колебаний для твердой фазы (т. III, гл. IV, § 18). Применение основной формулы теории теплоемкости А. Эйнштейна (там же, §§ 16 и 17) вводит постоянную  $h$  Планка. Весьма важно, что в выводе O. Stern'a не применяется квантование к газообразной фазе. Этот вывод расширил и обобщил H. Tetrode (1915); затем Lenz (1914) и K. F. Herzfeld (1921) его значительно упростили и усовершенствовали, при чем эти авторы обошлись без введения особой модели твердого тела. M. Planck (1921) существенно видоизменил вывод Herzfeld'a; однако, P. Ehrenfest и O. Trkal (1921) указали на некоторые трудности, к которым приводит вывод Планка. Своеобразный вывод дал W. Nernst (1916), который приложил метод квантования к газообразной фазе; этот вывод сжато изложен в книге Nernst'a (стр. 164 — 166) и в статье A. Eucken'a (1922). Наконец, новые выводы дали P. Scherrer (1916), W. Schottky (1921), D. Enskog (1923), Géza Schay (1924), E. Schrödinger и, в особенности, E. Brody (1921). Последний вывод, пожалуй, наиболее прост; он изложен, например, в книге A. Landé «Fortschritte der Quantentheorie», 1922, p. 57 — 60.

Для двуатомных газов, которые при низких температурах ведут себя как одноатомные, W. Nernst (стр. 136) дает формулу

$$\lg p = - \frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \lg T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{E}{T^2} dT + i \dots \dots \dots (27)$$

где  $E$  — энергия вращательного движения молекулы, исчезающая при некоторой низкой температуре. Формула (27) перестает быть верной при температуре, при которой энергия колебательных движений атомов делается заметной. Она получается, если положить для двуатомного газа

$$\left. \begin{aligned} C_p &= \frac{5}{2}R + \frac{dE}{dT} \\ \lambda &= \lambda_0 + \frac{5}{2}RT + E \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (27, a)$$

Полагая для такого газа, при отсутствии колебательных движений,

получаем

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \lambda'_0 + \frac{7}{2}RT \\ \lg p &= \frac{\lambda'_0}{RT} + 3,5 \lg T + i' \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (27, b)$$

При повышении температуры, формулы (27, а) должны перейти в (27, b); отсюда получается связь между  $\lambda'_0$  и  $\lambda_0$ , а также между  $i'$  и  $i$ . Нечто аналогичное относится и к многоатомным газам. Более полный вывод можно найти в упомянутой статье А. Букена (стр. 153 — 156). Р. Ehrenfest и V. Trkal дают для химической постоянной двуатомного газа выражение

$$i = \frac{8\pi^2(2\pi mp)^{\frac{3}{2}} K^{\frac{7}{2}}}{\sigma h^5}, \dots \dots \dots (28)$$

в которой  $m$  — масса одной молекулы,  $p$  — ее момент инерции,  $k = R : N$ , постоянная Больцманна, и  $\sigma$  — число симметрии, т.е. число одинаковых моментов вращений, так что, например,  $\sigma = 2$  для  $J_2$ ,  $\sigma = 12$  для  $CN_4$  (тетраэдр). Для многоатомного газа те же авторы находят

$$i = \lg \frac{64\pi^4 k^4 \sqrt{m^3 p q r}}{\sigma h^6}, \dots \dots \dots (28, a)$$

где  $p$ ,  $q$  и  $r$  — моменты инерции молекулы. J. R. Partington (1922), также пользуясь теорией квант и методами общей статистической механики, выводит для двуатомного газа, состоящего из двух одинаковых атомов, формулу

$$i = \lg \frac{r^2 (2\pi K)^{\frac{7}{2}}}{h^5 N^2} + \frac{5}{2} \lg M \dots \dots \dots (28, b)$$

где  $M$ ,  $k$ ,  $h$ ,  $N$  имеют прежние значения. Если молекула состоит из двух различных атомов, то к (28, b) следует прибавить число  $\lg 2$ . Формулу для случая многоатомных газов дал также J. K. Syrkin (Иваново-Вознесенск, 1924). Не считая возможным привести хотя бы один из упомянутых

выводов, мы ограничились теми указаниями, которые помогут читателю, желающему ближе познакомиться с этим интересным вопросом, разобраться в нем и узнать, на основании каких, довольно разнообразных, рассуждений могла появиться постоянная  $h$  Планка в выражении для насыщенного пара. Обратимся теперь к формуле (26). В ней первый член содержит мировые постоянные  $R$ ,  $N$  и  $h$  и не зависит от рода вещества; если их подставить, то получается

$$i = 10,17 + \frac{3}{2} \lg M. \dots \dots \dots (29)$$

Здесь  $\lg$  — знак натурального логарифма; давление  $p$  в (25) выражено в *C. G. S.* единицах, т.-е. в динах на кв. сантиметр. Если ввести десятичные логарифмы (знак  $Lg$ ) и  $p$  выразить в атмосферах, то (25) принимает вид

$$Lgp = - \frac{p_0}{RT} + 2,5T + C, \dots \dots \dots (30)$$

где

$$C = \frac{i}{2,3026} - 6,0057,$$

так что окончательно

$$C = -1,59 + \frac{3}{2} LgM. \dots \dots \dots (31)$$

Обращаемся к важному вопросу о том, в какой мере формула (31), основанная на квантовых соображениях, соответствует действительности, т.-е. подтверждается опытными данными, которые должны относиться к низким температурам и к газам одноатомным или ведущим себя как одноатомные. Напомним, что  $M$  в (31) — молекулярный вес данного пара. Первые проверки формулы (31) относились к Hg, Ag и H<sub>2</sub>, а затем к Cd и Zn. А. Еискен дает (1922) следующую табличку

	Hg	Ag	H <sub>2</sub>	Cd	Zn	} . . . (32)
С из опыта	+ 1,83	+ 0,75	- 1,11	+ 1,52	+ 1,15	
С из (13)	+ 1,86	+ 0,81	- 1,14	+ 1,49	+ 1,18	
M =	200,6	39,88	2,016	112,4	65,37.	

Если принять во внимание трудности эмпирического определения величины  $C$  (об них подробно сказано в книге Нернста), то это согласие опыта с теорией нельзя не назвать превосходным. Однако, в некоторых случаях было обнаружено и полное несогласие. Это относится к Na и K, как показали R. Ladenburg и R. Minkowski (1921). Для натрия они нашли  $C = 0,846$ , а формула (31) дает  $C = 0,46$ ; для калия, соответственно,  $C = 1,02$  и  $C = 0,80$ . Эти отступления можно объяснить весьма правдоподобным допущением, что при тех низких температурах, с которыми здесь приходится иметь дело, пары Na и K, по крайней мере отчасти, двуатомны, что подтверждается полосатыми спектрами, которые они иногда обнаруживают. Рассмотрим еще некоторые работы, появившиеся в последнее время. Величины для Cd и Zn в табличке (32) вычислил G. Heidhausen

(1921) на основании измерений Egerton'a упругости паров этих металлов. Для первого члена в (31) Heidhausen находит  $C_0 = -1,62$  (Zn) и  $C_0 = -1,56$  (Cd), вместо теоретического  $C_0 = -1,59$ . F. A. Henglein (1922) вычислил химические постоянные для одноатомных и двуатомных галлоидов. Он нашел следующие числа

	Cl	Br	J
Одноатомн. $C =$	+ 0,72	+ 1,26	+ 1,56
Двуатомн. $C =$	+ 0,02	+ 1,50	+ 2,55

Числа для одноатомных паров находятся в хорошем согласии с формулой (31). Для двуатомных газов обнаружилось маленькое возрастание величины  $C$  с температурой.

Тем же вопросом занимался несколько позже K. Wohl (1924). Его результаты следующие

	Cl	Br	J	HCl
Одноатомн. $C =$	+ 1,66	+ 2,07	+ 2,08	—
Одноат. теорет. $C =$	+ 0,73	+ 1,27	+ 1,56	—
Двуатомн. $C =$	+ 1,96	+ 2,86	+ 3,44	- 0,40.

Согласие с теоретической формулой весьма плохое.

Мы привели формулу (28, b) J. R. Partington'a; если ввести десятичные логарифмы, то она дает

$$C = 12,730 + 2,5 M \lg + 2 Lgr \dots \dots \dots (32, a)$$

Автор дает следующую табличку

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	NO
г. 10 <sup>5</sup>	1,8	1,9	1,34	1,90	1,86
M	32	28	2,016	28	30
C	+ 1,001	+ 0,904	- 2,255	+ 1,205	+ 1,263

F. Simon (1924) нашел для свинца  $C = + 2,66$ , между тем как (31) дает ( $M = 207$ )  $C = 1,88$ ; слишком большое  $C$  паходит также Lange для вольфрама. Обширную работу опубликовали в 1924 г. A. Eucken, E. Karwat и F. Fried, определившие химическую постоянную  $C$  для H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, NO, CO, HCl, HBr, HI, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>. Сравнение полученных чисел с формулами, предложенными для дву- и многоатомных газов, не дало удовлетворительных результатов.

Нет сомнения, что формулы (26) или (30) дают для одноатомных газов хорошее согласие с опытными данными. Вопрос сводится к возможности приложения методов квантования к поступательному движению газовых частиц, т.е. к явлению неперидического характера. Несмотря на значительное число работ, выше упомянутых и указанных в обзоре литературы, этот вопрос нельзя назвать окончательно выясненным.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

*R. Abegg.* Ztschr. f. anorg. Chem. 50, p. 309, 1906.

*W. Kossel.* Annal. d. Phys. (4) 49, p. 229, 1916; Valenzkräfte und Röntgenspektren, Berlin, Springer, 1921. Die Naturwiss. 1919, p. 339, 360.

*A. Werner.* Neuer Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 3 изд. Braunschweig 1913; Die Naturwissenschaften 1914, p. 1 (Нобелевская лекция).

### К § 2.

*Дискуссия* (13 и 14 июля 1923). Trans. Farad. Soc. 79, p. 450—543, 1923—1924.

*M. Born* и *J. Franck.* Annal. d. Phys. (4) 76, p. 225, 1925; Z. für Phys. 31, p. 411, 1925.

*M. Polanyi* и *E. Wigner.* Z. für Phys. 33, p. 429, 1925.

### К § 3.

*E. Radel.* Z. für Phys. Chem. 95, p. 378, 1915.

*A. Einstein.* Annal. d. Phys. (4) 17, p. 132, 1905; 37, p. 832, 1912; 38, p. 881, 1912.

*E. Warburg.* Ber. Berl. Acad. 1911, p. 746; 1912, p. 216; 1913, p. 644; 1914, p. 872; 1915, p. 230; 1916, p. 314; 1918, p. 300, 1228; 1919, p. 960; Z. für Elektrochem. 26, p. 54, 1920 (содержит сводку всех его работ); Naturwiss. 1924, p. 1058 (обзор).

*J. Stark.* Z. für Physik. 1908, p. 85, 889.

*O. Stern* и *M. Volmer.* Ztschr. für wiss. Photographie. 19, p. 275, 1920; Phys. Ztschr. 1919, p. 183.

*W. Nernst.* Phys. Ztschr. 1920, p. 21.

*E. Warburg.* Naturwiss. 1924, p. 1058.

*F. Haber* и *W. Zisch.* Z. für Phys. 9, p. 302, 1922.

*H. Fränz* и *H. Kallmann.* Naturwissensch. 1925, p. 441.

### К § 4.

*W. Nernst.* Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatres, 2-е изд., Halle (Saale), W. Knapp, 1924.

*O. Sackur.* Nernst—Festschrift, 1912, p. 405; Annal. d. Phys. (4) 40, p. 67, 1913.

*H. Tetrode.* Annal. d. Phys. (4) 38, p. 434, 1912; 39, p. 255, 1912; Amsterd. Proc. 17, p. 1167, 1915.

*O. Stern.* Phys. Ztschr. 14, p. 629, 1913; Annal. d. Phys. (4) 44, p. 520, 1914; Ztschr. für Elektrochem. 25, p. 66, 1919.

*Lenz.* Vorträge der Wolfskehlstiftung 1913 in Göttingen, p. 125, Teubner, 1914.

*K. F. Herzfeld.* Phys. Ztschr. 22, p. 186, 1921.

*W. Nernst.* Verh. d. D. Phys. Ges. 1916, p. 83.

*A. Bucken.* Ergebnisse der exakten Naturwiss. I, p. 120 (см. p. 148), 1922.

*M. Planck.* Vorles. über d. Theorie der Wärmestrahlung. 4 изд., 1921.

*P. Ehrenfest* и *V. Trkal.* Annal. d. Phys. (4) 65, p. 609, 1921; Proceed. Amsterd. 23, p. 162, 1920.

*P. Scherrer.* Gött. Akad. Ber. 1916, p. 154.

*W. Schottky.* Phys. Ztschr. 1921, p. 1; 1922, p. 9; Annal. der Phys. (4) 68, p. 481, 1922.

*E. Brody.* Ztschr. für Physik. 6, p. 79, 1921.

*J. R. Partington.* Phil. Mag. (6) 44, p. 988, 1922.

- R. Ladenburg* и *R. Minkowski*. Ztschr. f. Phys. 8, p. 137, 1921.  
*G. Heidhausen*. Ztschr. f. Elektrochem. 27, p. 69, 1921.  
*F. A. Henglein*. Ztschr. f. Physik 12, p. 245, 1922.  
*D. Enskog*. Annal. d. Phys. (4) 72, p. 321, 1923.  
*Géza Schay*. Ztschr. f. Phys. 25, p. 37, 1924.  
*E. Schrödinger*. Phys. Ztschr. 1924, p. 41.  
*F. Simon*. Ztschr. f. phys. Chem. 110, p. 572, 1924.  
*Lange*. Ztschr. f. phys. Chem. 110, p. 343, 1924.  
*K. Wohl*. Ztschr. f. phys. Chem. 110, p. 166, 1924.  
*J. K. Syrkin*. Ztschr. f. Phys. 24, p. 355, 1924.  
*A. Eucken*, *E. Karwat* и *F. Fried*. Ztschr. f. Phys. 29, p. 1, 1924.
-

## ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

### Изотопы.

**§ 1. Радиоактивные изотопы.** Посвящая главу изотопам, мы, прежде всего, имеем в виду явление, открытое F. W. Aston'ом около 1919 г., т.-е. изотопию не-радиоактивных элементов, как тему, вполне соответствующую задаче изложить главнейшие достижения физики за время, протекшее от 1914 г. Однако, для полноты, мы сперва вкратце рассмотрим вопрос об изотопах радиоактивных элементов, т.-е. таких, для которых порядковое число  $Z > 80$  (Hg). Здесь мы имеем дело со следующими элементами:

$Z = 81$	82	83	84	86	88	89	90	91	92	} . . (1)
Tl	Pb	Bi	Po	Em	Ra	Ac	Th	Pa	U	
$A = 204,4$	207,2	209,0	(210,0)	(222,0)	226,0	(226)	232,1	(230)	238,2	

Элементы  $Z = 85$  и  $87$  еще не открыты; Pa ( $Z = 91$ ) — обозначение парактиния;  $A$  — обычные атомные веса; числа, поставленные в скобках, не достоверны. В т. V обширная гл. XVIII, написанная безвременно скончавшимся в 1921 г. Л. С. Коловрат-Червинским, была посвящена радиоактивным явлениям. Мы отнюдь не намереваемся дать здесь дополнения к этой главе, что будет сделано при новом издании пятого тома; это не спешно, так как у нас имеется русский перевод прекрасной книги К. Фаянса 1922 г. Мы остановимся только на вопросе об изотопах радиоактивных тел, так как даже термин «изотопы» не был упомянут в т. V, как еще не существовавший в то время, когда Л. С. Коловрат-Червинский писал главу XVIII. Однако в § 11 этой главы была дана таблица, которая явно обнаруживает изотопию различных радиоактивных элементов (в этой таблице и в тексте порядковое число элементов обозначено буквой  $N$ ), а несколько дальше даже говорится об элементах, имеющих один и тот же порядковый номер; а это и суть изотопы. Не был упомянут и тот «закон смещения», которым определяются порядковые числа радиоактивных элементов. С него мы и начнем.

В 1913 г., почти одновременно A. S. Russel (в неокончателном виде) и затем, независимо друг от друга, K. Fajans и F. Soddy высказали знаменитый закон смещения, который состоит из двух частей:

1. Когда элемент, порядковое число которого  $Z$ , испускает частицу  $\alpha$ , то для нового элемента это число равно  $Z - 2$ .

2. Когда элемент, порядковое число которого  $Z$ , испускает частицу  $\beta$ , то для нового элемента это число равно  $Z + 1$ .

В первом случае происходит смещение на два места (две группы периодической системы) налево; во втором случае на одно место направо. Эти законы, высказанные до появления теории Бора, вытекают из этой теории, как необходимое следствие. Действительно! Когда ядро атома испускает частицу  $\alpha$ , состоящую из 4 протонов и 2 электронов, его положительный заряд уменьшается, по абсолютной величине, на  $2e$ , где  $e$  — заряд электрона. Чтобы оставшийся атом стал нейтральным, он должен потерять два из тех электронов, которые окружают ядро и число которых равно порядковому числу  $Z$  элемента; ясно, что последнее должно уменьшиться на две единицы. В то же время атомный вес  $A$ , который равен числу протонов в ядре атома, уменьшается на четыре единицы. Когда из ядра атома вылетает частица  $\beta$ , т.е. электрон, то положительный заряд ядра увеличивается на величину  $e$ , и атом делается нейтральным только после того, как он откуда-нибудь присоединит один электрон к тем, которые окружают его ядро. При этом порядковое число увеличивается на одну единицу; атомный же вес остается без изменения. Из двух законов смещения следует, что под одним и тем же порядковым номером, т.е. в одной и той же клетке периодической системы, должны оказаться помещенными несколько радиоактивных элементов. Так, например, ясно, что после потери одной частицы  $\alpha$  и двух частиц  $\beta$ , элемент как бы возвращается в ту клетку, в которой он первоначально находился. Впрочем, необходимость помещения ряда элементов в одной клетке явствует уже из того, что в настоящее время известно около 40 различных радиоактивных элементов, которые все должны быть размещены в 12 клетках, от  $Z = 81$  до  $Z = 92$ , или, вернее говоря, в 10 клетках; дело в том, что, как это ни странно, в клетки  $Z = 85$  и  $Z = 87$ , основные элементы которых не найдены, не попал до сих пор и ни один из элементов радиоактивных.

Все элементы, имеющие одинаковое порядковое число, т.е. помещающиеся в одной и той же клетке периодической системы, называются изотопами, при чем часто прибавляют название того элемента, который считается как бы главным их представителем и который обозначен в табличке (1); так, говорят об изотопах свинца ( $Z = 82$ ), радия ( $Z = 88$ ), тория ( $Z = 90$ ) и т.д. Термин «изотопы» (одинакового места) предложил F. Soddy в 1913 г.; изотопия не есть особое свойство элементов, но выражает взаимоотношение группы веществ; такая группа иногда называется плеядой. Продолжительный спор вызвал вопрос о том, следует ли вещества, составляющие плеяду изотопов, считать за различные «элементы» или за разновидности одного элемента. В настоящее время, повидимому, общепринято второе решение. Принимают, что от водорода до урана существуют 92 различных элемента, при чем вещества, составляющие одну плеяду, т.е. изотопы с общим  $Z$ , считаются за разновидности одного

и того же элемента. Наиболее важным представляется, что изотопы имеют весьма различные атомные веса  $A$ ; разность может достигать до 8 единиц. Чем отличаются друг от друга изотопы (члены одной плеяды) с точки зрения теории Бора, пока, точно сказать нельзя. Ясно, что число электронов, окружающих ядра атомов, у всех одинаковое, и что то же самое относится к положительному заряду ядер, т.-е. к перевесу числа в них протонов над числом электронов. Но число протонов, а следовательно и электронов, в ядрах, равно численному значению атомного веса  $A$ , у изотопов различное. На вопрос: что такое элемент? — мы, в настоящее время, должны дать такой ответ: элементом называется такое вещество, все атомы которого имеют один и тот же положительный заряд ядра, т.-е. перевес количества положительного электричества над отрицательным. Этот заряд ядра равен порядковому числу  $Z$  элемента в периодической системе Менделеева. Химические свойства изотопов настолько одинаковы, что нет никакой возможности разделить химическими способами смесь изотопов на составные части. То же самое относится и к физическим свойствам, насколько они не зависят от атомных весов. Тысячу раз повторенная перекристаллизация не меняет заметно отношения количеств изотопов в смеси. Плотности изотопов строго пропорциональны их атомным весам, так что молекулярные их объемы вполне одинаковы, что могло быть доказано для обыкновенного свинца и для RaG (ураниевый свинец), как видно из следующей таблички

	Атомный вес.	Плотность.	Атомный объем.
Обыкновен. свинец . . . . .	207,20	11,337	18,28
Ураниев. свинец . . . . .	206,09	11,273	18,28

Насыщенный раствор  $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$  обладает меньшей плотностью, чем насыщенный раствор  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ; молекулярная концентрация и коэффициент преломления обоих растворов одинаковые. Подвижность ионов (т. IV) для обеих солей совпадает до 0,01%. Точки плавления Pb и RaG одинаковые до 0,06°; их рентгеновые спектры совпадают с точностью до 0,05<sup>0</sup>/<sub>100</sub> (процента) длины волны. А. S. Russell и Rossi (1912) не нашли никакой разницы между спектрами чистого тория и смеси тория с ионием. Весьма интересное исследование произвели Н. Kamerlingh Onnes и W. Tuyn, которые сравнили электрическое сопротивление обыкновенного свинца (Pb) и ураниевого свинца (RaG) при температурах жидкого гелия. Оказалось, что Pb и RaG делаются сверхпроводниками (гл. XV), т.-е. их сопротивление исчезает при одной и той же температуре 7,2°K; разность температур не превышает  $\frac{1^\circ}{40}$ . При более высоких температурах (до 14°K) их сопротивления вполне одинаковые.

Мы назвали изотопами такие разновидности одного и того же элемента, которые имеют одинаковые порядковые номера  $Z$ , но различные атомные веса  $A$ . Очевидно, должны также существовать такие разновидности двух различных элементов, которые имеют различные

порядковые номера  $Z$ , но одинаковые атомные веса  $A$ . Они называются «изобарами». Сюда, очевидно, должны относиться каждые два радиоактивных элемента, из которых один получается из другого, когда из ядра атома последнего выбрасывается частица  $\beta$ , т.е. электрон. Neiburger (1921) разделил совокупность всех изотопов на четыре класса; однако возможность такого деления не представляется достаточно обоснованной.

В заключение приводим список всех радиоактивных изотопов по отдельным плеядам, из которых каждая определяется своим порядковым числом  $Z$ , соответственно табличке (1). Первым поставлено то вещество, названием которого обычно характеризуется данная плеяда, когда говорят об «изотопах такого-то вещества»; это именно те вещества, которые помещены в табличке (1). Тут следует отличать два случая. Первый случай мы имеем, когда в природе встречается нерадиоактивное вещество, которое до недавнего времени считалось за элемент, а ныне оказалось смесью нескольких изотопов, т.е. разновидностей одного элемента. Сюда относятся: таллий, свинец, висмут, торий и уран. Для таких веществ нельзя говорить об атомном весе, а лишь о том весе, которым оно входит в химические соединения, при чем отношения составных частей смеси не меняется. В немецких книгах ныне, вместо термина атомный вес (Atomgewicht), пользуются новым — Verbindungsgewicht, т.е. «вес в соединениях». По-русски трудно найти подходящее название, а потому мы предлагаем в этом случае говорить о среднем атомном весе. Мы имеем второй случай, когда все разновидности одного элемента, составляющие плеяду изотопов, суть вещества радиоактивные. Тогда всю плеяду характеризуют названием того из изотопов, период (см. ниже) которого наибольший, т.е. который является наиболее устойчивым. Был случай, когда выбор этого представителя плеяды пришлось изменить, а именно для плеяды  $Z = 91$ . Сперва было известно только одно вещество  $Ux_2$ , для которого  $Z = 91$ ; его период — 1,15 минуты. В виду его недолговечности он был назван бревий (brevium, Bv) и помещен в клетку  $Z = 91$  периодической системы. Но затем был открыт протактиний (Pa), для которого также  $Z = 91$ , а период равен  $10^4$  годам; тогда в клетку был помещен Pa, и она была названа его именем, а название бревий, вместо уран  $X_2$ , стало выходить из употребления. Ко второму случаю относятся: полоний, эманация, радий, актиний и протактиний.

В нижеследующей табличке дан обзор всех веществ, помещенных в клетках периодической системы от  $Z = 81$  до  $Z = 92$ ; элементы  $Z = 85$  и  $Z = 87$  не открыты. В таблице 8 столбцов. В первом помещен порядковый номер  $Z$  элемента, во втором — его название; в третьем — его символ; в четвертом — его средний атомный вес в первом из двух выше рассмотренных случаев; в пятом — названия изотопов; в шестом — их символы; в седьмом — их атомный вес; в восьмом — их период, т.е. то время, в течение которого половина данного количества вещества успевает распасться (т. V, гл. XVIII, § 4).

Порядк. номер.	Название элемента.	Его символ.	Средн. ат. вес.	Название изотопа.	Его символ.	Атомный вес.	Период.
81	Таллий	Tl	204,1	—	—	—	Устойчив
	—	—	—	активный С''	AcC''	(206)	4,76 мин.
	—	—	—	торий С''	ThC''	208	3,2 мин.
	—	—	—	радий С''	RaC''	210	1,32 мин.
82	Свинец	Pb	207,2	—	—	—	Устойчив
	—	—	—	радий G	—	—	Устойчив
	—	—	—	(уранов. свин.) торий D	RaG	206	Устойчив
	—	—	—	(торьев. свин.) активный D	ThD	208	Устойчив
	—	—	—	радий D	AcD	(206)	Устойчив
	—	—	—	торий B	RaD	210	16 год
	—	—	—	активный B	ThB	212	10,6 час.
	—	—	—	радий B	AcB	(210)	36,1 мин.
	—	—	—	—	RaB	214	26,8 мин.
83	Висмут	Bi	209,0	—	—	—	Устойчив
	—	—	—	радий E	RaE	210	4,85 дня.
	—	—	—	торий C	ThC	212	60,8 мин.
	—	—	—	радий C	RaC	214	19,5 мин.
	—	—	—	активный C	AcC	(210)	2,16 мин.
84	Полоний	Po	210	полоний (радий F)	Po (RaF)	210	136 дней
	—	—	—	радий A	RaA	218	3,05 мин.
	—	—	—	торий A	ThA	216	0,14 сек.
	—	—	—	активный A	AcA	(214)	0,002 сек.
	—	—	—	радий С'	AcC'	(210)	10 <sup>-8</sup> сек.
	—	—	—	радий С'	RaC'	214	10 <sup>-7</sup> сек.
	—	—	—	торий С'	ThC'	212	10 <sup>-11</sup> сек.
85	—	—	—	—	—	—	—
86	Эманация	Em	222	эман. радия	RaEm	222	3,810 дня
	—	—	—	эман. тория	ThEm	220	54,5 сек.
	—	—	—	эман. актиния	AcEm	(218)	3,9 сек.
87	—	—	—	—	—	—	—
88	Радий	Ra	226,0	радий	Ra	226,0	1580 год.
	—	—	—	мезоторий I	MsTh I	228	6,7 год.
	—	—	—	активный X	AcX	(222)	11,2 дня
	—	—	—	торий X	ThX	224	3,64 дня
89	Активный	Ac	226	активный мезоторий II	Ac MsTh II	(226) 228	20 год. 6,2 часа
90	Торий	Th	232,1	—	—	—	2,2·10 <sup>10</sup> год.
	—	—	—	ноний	Io	230	10 <sup>6</sup> год.
	—	—	—	радиоторий	RaTh	228	1,90 год.
	—	—	—	уран X <sub>1</sub>	UX <sub>1</sub>	234	23,8 дня
	—	—	—	радиоактивный уран γ	RaAc Uγ	(226) (230)	18,9 дня 25,5 часа
91	Протаكتиниум	Pa	230	протаكتиний уран X <sub>2</sub> (бrevий) уран Z (?)	Pa UX <sub>2</sub> UZ	(230) 234 (234?)	10 <sup>4</sup> года 1,15 мин. 6,7 час. (?)
92	Уран	U	238,2	—	—	—	—
	—	—	—	уран I	U I	238	4,9·10 <sup>9</sup> год.
	—	—	—	уран II	U II	234	2·10 <sup>6</sup> год.

Числа седьмого столбца, поставленные в скобках, мало достоверны. В каждой плеяде изотопы размещены в порядке убывающих периодов. В клетке  $Z = 91$  мы поместили уран  $Z$ , положение которого в радиоактивных рядах еще нельзя считать установленным.

**§ 2. Открытие нерадиоактивных изотопов.** Это великое открытие было сделано около 1919 г. Кое-какие сюда относящиеся мысли высказывались и раньше в связи с общим вопросом о родстве элементов между собой. Еще в 1815 г. английский врач W. Prout высказал мысль, что атомные веса всех элементов суть целые кратные атомного веса водорода, и ту же мысль высказал Meineske в 1817 г. Однако, от нее пришлось отказаться, когда усовершенствованные методы определения атомных весов показали, что весьма многие из них несомненно равны целым числам с дробями. Открытым оставался вопрос о том, действительно ли все атомы одного и того же элемента вполне между собой тождественны, или они обладают различными весами, при чем экспериментально определенный атомный вес представляет лишь некоторую среднюю величину. В течение почти всего XIX столетия этот вопрос сомнений не вызывал. Его одновременно подняли P. Schützenberger и А. Бутлеров (1882) и затем с особенной резкостью W. Crookes (1886—1889) в своей речи в химической секции съезда Британской Ассоциации в Бирмингаме (1886) и в нескольких дальнейших статьях. Он, например, указывает на Са, атомный вес  $A$  которого принимается равным 40, между тем как возможно присутствие в нем атомов, для которых  $A = 39$  и  $A = 41$ , или даже  $A = 38$  и  $A = 42$ . Затем он старался подкрепить свою мысль результатами некоторых своих исследований над редкими землями. Однако, от его мысли пришлось отказаться, когда удалось произвести более полное отделение друг от друга редких земель, и найденные им явления нашли более простое объяснение. Гораздо позже D. Strömholm и T. Svedberg (1909) вновь высказали мысль, что многие из обыкновенных, т. е. нерадиоактивных элементов состоят из атомов, весьма похожих друг на друга, но имеющих неодинаковые веса.

В обзоре литературы к § 1 мы уже упомянули книги F. W. Aston'a (1922) и A. Damiens'a (1923). Прекрасный обзор по вопросу об изотопах можно найти в статье M-me Pierre (Marie) Curie (1923). Большой интерес представляет «дискуссия», устроенная Лондонским Королевским Обществом 3 марта 1921 г.; в ней принимали участие J. J. Thomson (основной доклад), F. W. Aston, F. Soddy, T. R. Merton и F. A. Lindemann.

Первое разделение элемента на две составные части, обладающие неодинаковыми атомными весами, удалось получить на неоне, атомный вес которого принимался равным 20,2. Такое разделение удалось двумя способами, а именно по способу парабол J. J. Thomson'a и по способу многократной диффузии газа. Начнем с первого, который уже был достаточно подробно рассмотрен в т. V, гл. XII, значительная часть которой, начиная с § 8, посвящена каналовым или закатодным лучам. Напомним только, что эти лучи получаются в закатодном пространстве раз-

рядной трубки, если катод содержит отверстия (каналы), через которые могут пролететь положительно заряженные частицы, образовавшиеся в пространстве между анодом и катодом. Двигаясь в закатодном пространстве, эти частицы подвергаются частым изменениям, относящимся, главным образом, к величине, а также к знаку их заряда, а иногда и к их составу. Частицы одинакового состава могут, уже при вступлении в закатодное пространство, обладать различными электрическими зарядами. В той же гл. XII тома V был в § 9 рассмотрен вопрос о влиянии электрического и магнитного полей на тонкий пучок закатодных лучей. Ограничиваемся напоминанием результата. Положим, что такой пучок подвергается действию двух параллельных полей, вызывающих отклонения, перпендикулярные друг другу и, конечно, перпендикулярные к направлению самого пучка. В этом случае легко вычисляется величина отклонения пучка от своего прямолинейного пути. Если на пути пучка, на некотором расстоянии от места действия двух полей, установить флюоресцирующую или, лучше, фотографическую пластинку, перпендикулярно к пучку, то на ней получится пятно в том месте, где луч встречает ее поверхность. При отсутствии полей пятно будет находиться на линии неотклоненного пучка; при наличии полей оно отклонится, при чем оказывается следующее. При заданных, неизменных напряжениях полей и при заданном расположении всех частей прибора, координаты сдвинутого пятна зависят, во-первых, от отношения заряда частиц к их массе  $m$  и, во-вторых, от скорости  $v$  частиц. Заряд может состоять только из целого числа  $n$  положительных или отрицательных зарядов  $e$ , где  $e$  абсолютная величина заряда электрона, так что мы можем его написать в виде  $ne$ . Итак, положение пятна зависит от двух величин

$$\frac{ne}{m} \quad \text{и} \quad v \dots \dots \dots (2)$$

Если бы все частицы закатодного луча были вполне одинаковые, или, имея одинаковую скорость  $v$ , обладали одинаковым отношением  $ne:m$ , то на пластинке действительно получилось бы одно только пятно. Однако, в закатодном луче мы всегда имеем частицы с различными массами  $m$  и зарядами  $ne$  (по величине, а иногда и по знаку); кроме того, частицы с одинаковыми  $ne:m$  движутся с различными скоростями. Оказывается, что геометрическое место пятен, получаемых от частиц с одинаковым  $ne:m$ , но различными скоростями  $v$ , есть парабола; частицы с различными  $ne:m$  дают различно расположенные параболы. Итак, на пластинке получается ряд парабол, при чем каждая парабола вызывается частицами, имеющими определенную величину отношения  $ne:m$ ; различные точки одной и той же параболы соответствуют неодинаковым скоростям  $v$  этих частиц. Чем больше  $v$ , тем меньше отклонение частиц, т.-е. тем ближе соответствующая точка параболы к ее началу, находящемуся вблизи центрального пятна. Это центральное пятно всегда существует; оно вызывается незаряженными частицами. В § 10 гл. XII т. V был помещен рисунок группы парабол.

Способ парабол изобрел и усовершенствовал (1912) J. J. Thomson. В своем докладе 17 января 1913 г. в Лондонском Королевском Обществе он изложил результаты исследования неона. Оказалось, что кроме интенсивной параболы, соответствующей  $n=1$  и  $m$  близкому к 20, имеется еще вторая, более слабая парабола, для которой  $m=22$ . Ее яркость растет и убывает вместе с яркостью параболы  $m=20$ ; она исчезает, когда последняя весьма слаба. Происхождение этой второй параболы нельзя приписать наличности соединения  $NeH_2$  ( $m=20+2=22$ ), возникновение которого слишком мало вероятно. Пришлось предположить, что во всяком неоне, добытом из воздуха, присутствует вещество, атомный вес которого равен 22, или, иначе говоря, что существуют два неона, из которых один имеет атомный вес, во всяком случае лежащий ниже 20,2, а другой — атомный вес 22. Число 20,2 получается как среднее по правилу смешения. Это было первое указание на существование изотопии между элементами нерадиоактивными. Ученик J. J. Thomson'a, F. W. Aston, имея случайно в своем распоряжении некоторое количество весьма чистого неона, повторил опыт по методу параболы и получил тот же результат, т. е. две параболы с тем же отношением интенсивностей, какое нашел J. J. Thomson. Тогда F. W. Aston предпринял ряд работ с целью отделить друг от друга две составные части неона, или, по крайней мере, получить такие два образца неона, плотности которых отличались бы друг от друга на заметную величину; это означало бы, что две составные части смешаны в них в неодинаковой пропорции. Для весьма точного измерения плотностей небольших количеств газа Aston построил особый прибор в виде микровесов (т. I). Затем он пытался получить два различных образца неона путем фракционировки, т. е. последовательной перегонки частей неона, сгущенного в древесном угле, охлаждаемом жидким воздухом. Однако, этот метод результата не дал, так как плотности различных порций неона не отличались заметно друг от друга. Тогда Aston перешел к опытам разделения неона на неодинаковые части путем многократной диффузии газа через глиняные перегородки. При этом удалось получить две порции неона, плотности которых равнялись 20,15 и 20,28, считая плотность кислорода равной 32. Эта разница гораздо больше той, которую можно было бы приписать посторонним примесям или ошибкам наблюдений. Таким образом, хотя и не получилось полного разделения неона на два различных газа, но все же с несомненностью было доказано, что неон не состоит из одинаковых атомов, но что в его состав входят атомы, по крайней мере, двух различных родов.

Вопрос о существовании изотопов между нерадиоактивными элементами был окончательно решен в 1919 г. благодаря новым исследованиям F. W. Aston'a, рядом с которым следует упомянуть A. J. Dempster'a (в Чикаго), работающего по другому методу, чем Aston. Способы, которыми пользовались названные ученые, мы прежде всего и рассмотрим.

F. W. Aston усовершенствовал метод J. J. Thomson'a, построив прибор, который он назвал масс-спектрографом. Это название

объясняется следующим образом. В пучке закатодных лучей мы имеем, как сказано, частицы различных масс  $m$  и различных зарядов  $ne$ . Прибор Aston'a разлагает этот пучок на составные части, заставляя эти части давать отпечатки в различных точках некоторой прямой, расположенной на поверхности воспринимающей фотографической пластинки. Эта прямая напоминает спектр лучистой энергии, точки или линии которого соответствуют различным частотам  $\nu$  или длинам волн  $\lambda$ , между тем как в масс-спектрографе отдельные точки или пятна соответствуют различным значениям величины  $ne:m$ , а при одинаковых зарядах — различным массам  $m$  частиц сложного закатодного луча. Существенная разница между методами Aston'a и J. J. Thomson'a заключается в том, что параболы заменены точками, или, вернее говоря, пятнами, в каждом из которых как бы сконцентрирована целая парабола, так как на одно и то же место пластинки попадают все частицы, у которых

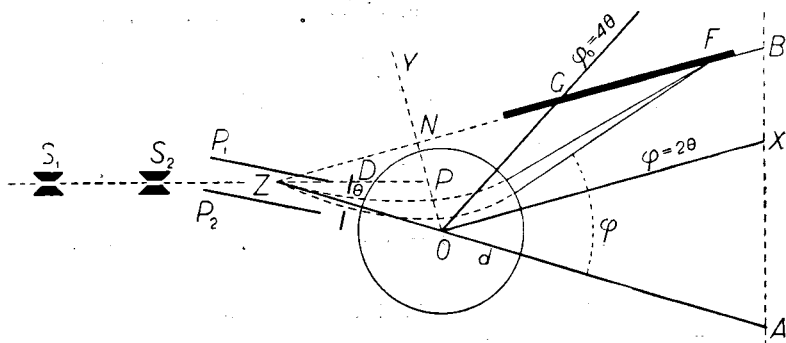


Рис. 14.

величина  $ne:m$  имеет одно и то же численное значение, какова бы ни была их скорость  $v$ . Принцип масс-спектрографа можно понять из рис. 14. Положительно заряженные частицы, дойдя до катода, проходят через две узкие щели  $S_1$  и  $S_2$ , так что получается узкий пучок закатодных лучей. Этот пучок вступает в электрическое поле между пластинками  $R_1^+$  и  $R_2^-$  заряженного конденсатора; здесь частицы отклоняются и притом тем сильнее, чем меньше их скорость  $v$ . Выйдя из электрического поля, частицы образуют расходящийся пучок, который в первом приближении может быть представлен как исходящий из точки  $Z$ , расположенной на прямой  $S_1S_2$  на половине пути, находящегося внутри поля. Часть лучей, выделенная диафрагмой  $D$ , вступает затем в магнитное поле, находящееся между двумя круглыми магнитными полюсами, из которых одно изображено на рис. 14 в виде круга с центром в  $O$ . Таким образом, линии сил двух полей, электрического и магнитного, здесь перпендикулярны друг другу, между тем как они в установке J. J. Thomson'a были параллельны. Магнитные полюсы расположены так, что они вызывают отклонение частиц в сторону, обратную тому отклонению, которое возникало в электрическом поле (в установке J. J. Thomson'a отклонения

взаимно перпендикулярны). И здесь отклонение тем больше, чем меньше скорость  $v$ , так что частицы, претерпевшие наибольшее отклонение в электрическом поле, и в магнитном поле наиболее сильно отклоняются, но только в обратном направлении. Это и приводит к возможности того, что все частицы, имеющие одинаковое  $ne:m$ , но различные скорости, фокусируются, т.-е. попадают в одну и ту же точку  $F$  поверхности фотографической пластинки  $CD$ . Точную теорию этой установки дали  $F. W. Aston$  и  $R. H. Fowler$  (1922); мы приводим тот упрощенный вывод, который дает сам  $Aston$  в своей книге. Пусть  $\theta$  (см. рис. 14) угол отклонения в электрическом поле одного из лучей, характеризованного величинами  $ne:m$  и  $v$ ;  $\varphi$  угол отклонения в магнитном поле, считаемый от прямой  $ZOA$ ;  $X$  напряжение электрического,  $H$  — магнитного полей;  $l$  и  $L$  длины путей частиц в этих полях. В таком случае мы имеем (т. V, гл. XII, § 9)

$$mv^2 = \frac{lXne}{\theta} \dots \dots \dots (3)$$

$$mv = \frac{LHne}{\varphi} \dots \dots \dots (4)$$

откуда

$$\theta v^2 = \frac{lXne}{m} \dots \dots \dots (5)$$

$$\varphi v = \frac{LHne}{m} \dots \dots \dots (6)$$

Равенство (3) верно только для малых углов  $\theta$ , но на практике оно оказывается достаточно точным. Формулы (5) и (6) показывают, что для узкого пучка, выделенного диафрагмой  $D$ , имеем

$$\theta v^2 = \text{Const. и } \varphi v = \text{Const.} \dots \dots \dots (7)$$

для всех частиц, для которых  $ne:m$  имеет одно и то же численное значение. Равенства (7) дают

$$\frac{\theta}{\varphi^2} = \text{Const} \dots \dots \dots (7, a)$$

отсюда

$$\frac{\Delta\theta}{\varphi^2} - \frac{2\theta\Delta\varphi}{\varphi^3} = 0$$

или

$$\frac{\Delta\theta}{\theta} = \frac{2\Delta\varphi}{\varphi} \dots \dots \dots (8)$$

Для упрощения, представим себе, что действие магнитного поля сосредоточено около точки  $O$ , и пусть расстояние  $ZO = b$ . Часть пучка, определяемая углом  $\Delta\theta$ , имеет в  $O$  ширину  $b\Delta\theta$ . На дальнейшем пути  $OF = r$  это электрическое расхождение достигнет величины  $(b+r)\Delta\theta$ . Однако, к нему присоединяется магнитное расхождение  $r\Delta\varphi$ , так что всего мы на расстоянии  $r$  от  $O$  имеем расхождение

$$s = (b+r)\Delta\theta + n\Delta\varphi \dots \dots \dots (8, a)$$

Вставим сюда  $\Delta\varphi$  из (8); тогда

$$s = \Delta\theta \left\{ b + r \left( 1 + \frac{\varphi}{2\theta} \right) \right\} \dots \dots \dots (8, b)$$

Считая угол  $\varphi$  положительным, мы должны принять  $\theta$  отрицательным; пусть  $\theta = -\theta'$ , так что

$$s = \Delta\theta \left\{ b + r \left( 1 - \frac{\varphi}{2\theta'} \right) \right\} \dots \dots \dots (9)$$

Расхождение  $s=0$ , т.е. получается фокусирование лучей, когда

$$r = \frac{2b\theta'}{\varphi - 2\theta'} \dots \dots \dots (10)$$

Оказывается, что это равенство практически вполне правильно для случая больших, круглых наконечников на магнитных полюсах. Формула (10) дает конечное, положительное  $r$  при условии

$$\varphi > 2\theta' \dots \dots \dots (10, a)$$

где  $\theta'$  по абсолютной величине тождественно с  $\theta$  на рис. 14. Проведем линию  $OX$ , которая составляет с  $ZOA$  угол  $2\theta$ , и примем  $OX$  и перпендикулярную к ней прямую  $OY$  за координатные оси. Тогда координаты точки  $F$  суть

$$x = r \cos(\varphi - 2\theta) \quad \text{и} \quad y = r \sin(\varphi - 2\theta) \dots \dots \dots (10, b)$$

При малых углах можно принять  $y = r(\varphi - 2\theta)$ , или, на основании (10), где по абсолютной величине  $\theta' = \theta$ ,

$$y = 2b\theta' \dots \dots \dots (11)$$

Это показывает, что  $y$  не зависит ни от напряжения полей, ни от величины  $ne:m$ , ни от скорости  $v$ . Это значит, что все фокусы расположатся на одной прямой, параллельной  $OX$ . Мы можем написать

$$y = b \sin 2\theta' \dots \dots \dots (11, a)$$

Если мы из точки  $Z$  проведем прямую  $ZB \parallel OX$ , то  $ON = b \sin 2\theta'$ , откуда следует, что фокус  $F$  лежит именно на этой прямой  $ZB$ , составляющей угол  $\theta$  с начальным направлением  $S_1$  и  $S_2$  и угол  $2\theta$  с направлением электрически отклоненного луча  $ZOA$ . Фотографическую пластинку, которая на рис. 14 изображена жирной чертой, располагают перпендикулярно к плоскости рисунка по направлению прямой  $ZB$ . Тогда на этой пластинке получится ряд пятен, из которых каждое соответствует определенному численному значению величины  $ne:m$ . Для измерительных целей оказывается, как исходная, весьма удобной точка  $C$ , для которой  $\varphi = 4\theta$  и для которой  $ZN = NC$ , так как  $\angle NZO = 2\theta = \angle COX = \angle NCO$ .

На рис. 15 показана схема устройства главнейших частей масс-спектрографа, а на рис. 16 более детально та его часть, в которой находятся две щели  $S_1$  и  $S_2$  и конденсатор; порядок частей на рис. 15 и 16 обратный тому, который показан на рис. 14. Разрядной трубкой служит рентгенова трубка  $B$ ; анод  $A$  сделан из алюминиевой проволоки, окруженной изолированной алюминиевой трубкой для предохранения стеклянных стенок. Алюминиевый катод  $C$  (рис. 16) в 2,5 см толщины, вогнутый, нахо-

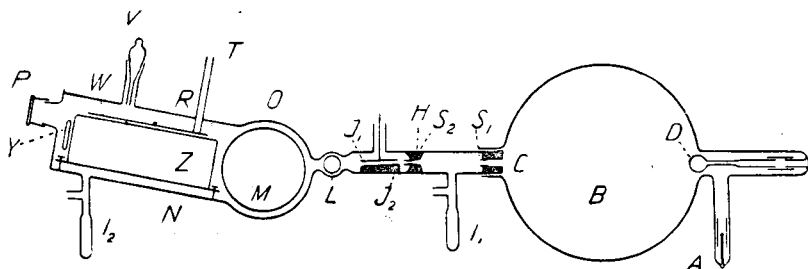


Рис. 15.

дится в горлышке трубки. Чтобы предохранить ту сторону трубки  $B$ , которая находится напротив катода  $C$ , от действия катодных лучей высокой концентрации, здесь помещен кварцевый шарик  $D$  (рис. 15) около 12 мм в диаметре. Применение кварца как антикатада сводит до минимума нежелательное здесь возникновение рентгеновых лучей; катод соединен с землей. Горлышко трубки прикреплено сургучом к плоскому латунному кольцу  $E$  (рис. 16), которое образует начало кольцеобразного пространства между

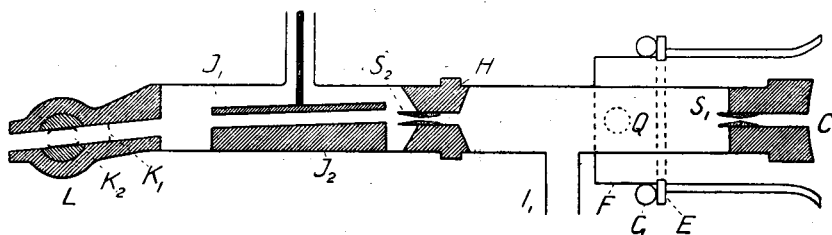


Рис. 16.

внутренней катодной трубкой и внешней трубкой  $F$ . Сургучные соединения охлаждаются водой, протекающей через медную трубку  $G$ . Исследуемый газ просачивается в упомянутое кольцеобразное пространство и течет к разряду через трубку, показанную пунктиром в  $Q$ . Выкачивание производится ртутным насосом Gaede на другом конце прибора.  $S_1$  и  $S_2$  тонкие щели, приблизительно в 0,01 мм ширины, находящиеся внутри алюминиевых цилиндров 10 мм длины;  $H$  кусок латуни, поддерживающий щель  $S_2$ . В пространстве между щелями поддерживается высокая степень разрежения при помощи трубки с углем  $I_1$ . Этим, способом уменьшается возможность просачивания газа в камеру  $N$ . Электрическое поле получается между пластинками  $J_1$  и  $J_2$ , из которых вторая соединена с землей, а первая поддер-

живается при потенциале от 200 до 500 вольт.  $K_1$  и  $K_2$  две диафрагмы, из которых вторая вставлена в канал тщательно притертого крана  $L$ ; не входим в подробности, относящиеся к его устройству и значению. Пройдя эти диафрагмы, лучи проходят между полюсами  $M$  (рис. 15) большого электромагнита; поверхности полюсов круглые, 8 см в диаметре; их расстояние друг от друга 3 мм. Наконечники магнита впаяны в латунную трубку  $O$ , которая составляет часть камеры  $N$ . В последней находится фотографическая пластинка  $W$ . Опускаем подробное описание камеры  $N$  и установки в ней пластинки  $W$ ; это описание можно найти в книге Астон'a. То же самое относится к описанию последовательных манипуляций при производстве опыта, а также к вопросу о форме пятен или, как Астон их называет, спектральных линий.

Много места занимает в книге Астон'a способ определения величины  $m:n$ , соответствующей определенному пятну на фотографической пластинке, т.-е. определенной абсциссе  $x = FN$  (рис. 14). Понятно, что здесь имеет важное значение установка пятен от таких веществ, для которых  $m:n$  с достоверностью известно. Мы не можем входить в эти интересные детали; ограничиваемся указанием, что точность определения величины  $m:n$ , которую Астон называет эффективной массой, доходила в его измерениях до 0,1%. Отклонения частиц тем больше, чем меньше их эффективная масса; если получается ряд пятен, то соответствующие массы растут слева направо.

Так как вовсе не заряженные частицы ( $n=0$ ) не подвергаются отклонениям в двух полях, то мы здесь имеем дело только с частицами, положительный заряд которых, по абсолютной величине, равен  $e$  ( $n=1$ ),  $2e$  ( $n=2$ ),  $3e$  ( $n=3$ ) и т. д. При  $n=1$  эффективная масса равна действительной массе  $m$ , которая равна атомному весу  $A$ , если принять  $m=16$  для атома  $O$ . В этом случае атом или молекула потеряли один электрон и следовало бы к их химическим обозначениям прибавлять значок (+), например  $O^+$ ,  $Cl^+$ ,  $CO^+$  и т. д. Но так как наличность электризации сама собою разумеется, мы в дальнейшем этот значок опускаем, когда частица потеряла не более одного электрона. Но когда  $n=2$  или  $n=3$ , т.-е. частица потеряла 2 или 3 электрона, мы будем писать 2 или 3 значка (+), например  $O^{++}$ ,  $C^{++}$  и т. д. В этих случаях эффективная масса равна  $m:2$  или  $m:3$ , а так как от нее зависит положение пятна на пластинке, то можно мысленно заменить удвоение или утроение заряда уменьшением массы в два или три раза. Таким образом атом, вес которого  $A$ , может дать ряд пятен, из которых первое соответствует массе  $m=A$  ( $n=1$ ), второе — массе  $\frac{m}{2} = \frac{A}{2}$ , третье — массе  $\frac{m}{3} = \frac{A}{3}$  и т. д. По аналогии с дифракционным спектром, Астон и здесь говорит о спектрах первого, второго и т. д. порядка. Для молекул спектр второго порядка наблюдается весьма редко. Для примера укажем, что неон ( $A=20$ ) может дать линию спектра первого порядка в том месте, которое соответствует массе  $m=20$ , и линию спектра второго порядка там, где  $m=10$

( $Ne^{++}$ ). Кислород дает линию спектра первого порядка в точке  $m=32$  ( $O_2=O_2^+$ ), другую линию спектра первого порядка в точке  $m=16$  ( $O=O^+$ ) и линию спектра второго порядка в точке  $m=8$  ( $O^{++}$ ). Когда в закатодном пучке находятся вещества более сложного химического состава, необходимо иметь в виду возможность возникновения частиц из всевозможных комбинаций наличных атомов, хотя бы эти комбинации в нейтральном виде и не могли бы существовать.

Мы уже упомянули о том, что, приблизительно одновременно с F. W. Aston'ом, A. J. Dempster в Чикаго начал свои исследования потоков положительно или отрицательно заряженных частиц с целью определения их масс. Рассмотрим вкратце тот метод, которым он пользовался. Он основан на том, что все частицы сперва проходят через одну и ту же разность потенциалов  $V$ , а потому приобретают одну и ту же кинетическую энергию, если только их заряды  $e$  одинаковы. Затем они через узкую щель вступают в равномерное магнитное поле напряжения  $H$ , в котором они движутся по полуокружности радиуса  $r$ , после чего они, пройдя вторую щель, ударяются в пластинку, соединенную с электрометром. В этом случае масса  $m$  частицы определяется формулой

$$m = \frac{H^2 r^2 e}{2V} \dots \dots \dots (12)$$

Полагая, что мы имеем дело с частицами, заряды  $e$  которых одинаковы, но массы  $m$  различны, можно, не меняя магнитного поля  $H$ , менять разность потенциалов так, чтобы частицы с неодинаковыми массами  $m$ , пройдя один и тот же путь, полуокруг  $\pi r$ , в магнитном поле, последовательно, попадали на вторую щель, что обнаруживается отклонением в электрометре. Формула (12) дает в этом случае

$$mV = \text{Const}, \dots \dots \dots (13)$$

так что сравнение масс сводится к сравнению разностей потенциалов, которое может быть произведено с весьма большою точностью. Если для данного пучка, содержащего частицы с различными массами  $m$ , постепенно менять разность потенциалов  $V$  и графически изобразить зависимость показания электрометра от величины  $V$ , то получается кривая, максимумы которой соответствуют тем массам  $m$ , которые имеются в исследуемом потоке положительно заряженных частиц. Величины этих максимумов определяют относительные количества частиц различного рода. Для получения такого потока Dempster пользовался двумя способами. Во-первых, он накачивал платиновую проволоку или полоску, поверхность которой покрыта какою-либо солью или окисью. В этом случае получались не только положительные, но и отрицательные ионы, массы которых определялись на основании тех же формул (12) и (13), но, понятно, при обратном направлении электрического поля. В некоторых случаях оказалось, что определенного рода частицы обладали удвоенным зарядом,

что обнаруживалось появлением кажущейся массы, равной половине истинной массы, что соответствует появлению спектра второго порядка в опытах Астона. Второй способ Dempster'a заключался в том, что он подвергал различные соли бомбардировке электронами, при чем выделялись положительно заряженные атомы или молекулы.

Переходим к описанию прибора, которым пользовался Dempster в 1918 г. и в котором осуществлен первый из упомянутых двух способов. Он состоит из стеклянной трубки *G* (рис. 17), в которой возникают заряженные частицы и проходят через разность потенциалов *V*. Здесь видна накаливаемая платиновая проволока, на которой находятся соли или окислы, а снаружи видны батареи, служащие для образования электрического поля. Внутри камеры *A* возбуждается сильное магнитное поле между двумя, на рис. 17 не изображенными, железными полукруглыми пластинками 2,8 см толщиной и 13 см в диаметре. Эти пластинки вставлены в латунную трубу *B* так, что между ними остается промежуток шириной в 4 мм. Толстая латунная пластинка *C* закрывает это пространство; в ней имеются три отверстия, в которые вставлены короткие трубы. К первой трубе присоединена стеклянная трубка *G*, о которой уже было сказано; вторая, находящаяся в середине прибора, соединена с приборами, служащими для откачивания газа. Третья трубка соединена с коническим раструбом, закрытым эбонитовой пробкой *E*, которая поддерживает горизонтальную пластинку, соединенную с электрометром. Две щели, о которых выше было сказано, находятся в *S*<sub>1</sub> и *S*<sub>2</sub>. Экран *D* со щелью служит для того, чтобы частицы проходили в магнитном поле путь с совершенно определенным радиусом *r* и чтобы предохранить щель *S*<sub>2</sub> от проникновения в нее частиц, отраженных от стенок *B* трубки. Весь прибор устанавливался между полюсами сильного электромагнита, который и вызывал постоянное (см. выше) магнитное поле между железными пластинками. Ускоряющий потенциал менялся от 500 до 1750 вольт. Dempster находит, что этот прибор обладает разрешающей силой до 0,01. В 1921 г. он описал другой прибор со значительно измененным устройством трубки *G*.

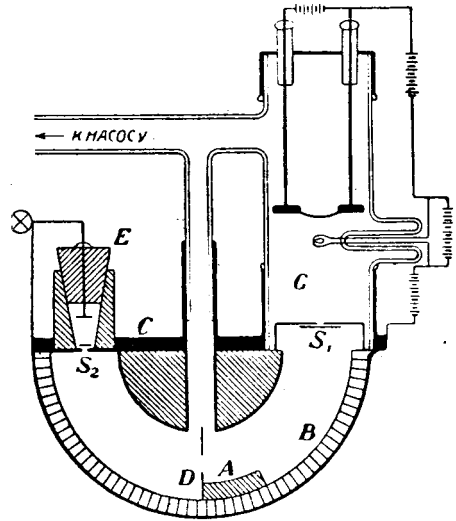


Рис. 17.

**§ 3. Результаты работы F. W. Aston'a и A. J. Dempster'a.**  
В предыдущем параграфе мы познакомились с методами и приборами, которыми пользовались названные ученые для анализа смеси ионов, т.е. для определения масс наэлектризованных частиц, входящих в состав тем или иным способом полученного потока атомов или молекул. Теперь

мы переходим к довольно суммарному изложению результатов этих работ. Начнем с замечательных исследований F. W. Aston'a. Прежде всего разовьем несколько подробнее одну деталь, которая в § 2 была затронута лишь вскользь. Мы видели, что Aston исследовал положительно заряженные закатодные лучи, и что в его приборе все частицы с одинаковым  $m:n$  концентрировались на одной точке поверхности фотографической пластинки. В результате получается ряд пятен или спектральных линий, расположенных вдоль прямой линии. Каждой точке этой прямой соответствует определенное значение эффективной массы  $m:n$ , при чем положение точки определяется ее абсциссой  $x$ , считаемой вдоль прямой от некоторой начальной точки. Теория показывает, что зависимость величины  $m:n$  от  $x$  строго линейная только около точки  $C$  (рис. 14), для которой  $\varphi = 4\theta$ . В стороне от этой точки зависимость более сложная; она может быть определена и изображена в виде кривой, если эмпирически найти абсциссы  $x$  для таких атомов или молекул, для которых  $m:n$  достоверно известно. Прежде всего был взят кислород, который дал три линии  $O_2$  ( $m=32$ ),  $O$  ( $m=16$ ) и  $O^{++}$  ( $\frac{m}{2}=8$ ). Затем  $C(12)$  и  $CO(28)$  дали линии в ожидаемых местах, так что можно было за установленные так же принять линии  $C^{++}(6)$ ,  $C(12)$ ,  $CO(28)$  и  $CO_2(44)$ . Наконец, мог быть установлен еще ряд линий, которые почти всегда проявляются, благодаря присутствию в приборе паров жирных веществ, а именно линии  $CH(13)$ ,  $CH_2(14)$ ,  $CH_3(15)$ ,  $CH_4=O(16)$  и также  $C_2H(25)$  до  $C_2H_8(30)$ . Таким образом была получена первая калибровка. Изменяя напряжение магнитного поля, можно было сдвинуть весь спектр в сторону, при чем его линии попадали на места, которым, на основании упомянутой кривой, соответствовали массы  $m_1'$ ,  $m_2'$ ,  $m_3'$  и т. д., уже не целые. Согласно теории должно быть

$$\frac{m_1'}{m_1} = \frac{m_2'}{m_2} = \frac{m_3'}{m_3} = \dots = p, \dots \dots \dots (14)$$

где  $m_1, m_2, m_3$  известные нам массы. Получились для  $\frac{m_i'}{m_i}$  действительно почти вполне одинаковые числа; среднее их значение, помноженное на  $m_i$ , давало значения  $m_i'$  для тех точек, в которых появились новые линии. Таким образом могло быть получено достаточное число точек кривой калибровки, которая затем служила кривой интерполяции для определения эффективных масс  $m:n$  для всех получавшихся линий. Окончательно оказалось, что по невыясненным причинам, вероятно зависящим от случайных геометрических особенностей прибора, эта кривая мало отличается от прямой; это значит, что  $m:n$  находится в линейной зависимости от абсциссы  $x$  (Aston, 1920).

Aston пользовался еще и другим способом сравнения масс, который он называет способом совпадений. Он заключается в следующем. Положим, что требуется определить отношение неизвестной массы  $m'$  к известной  $m$ , дающей при электрическом поле  $X$  определенную линию. Затем изменяют  $X$  до такого нового значения  $X'$ , при котором масса  $m'$  дает

линию в том месте, где была получена линия массы  $m$ . В этом случае пути частиц обоого рода, т.-е. углы  $\theta$  и  $\varphi$ , одинаковы. Формулы (5) и (6) дают, если вторую возвысить в квадрат и разделить первую на вторую,

$$\frac{\theta}{\varphi^2} = \frac{lXm}{L^2H^2e} \dots \dots \dots (15)$$

Для другой частицы имеем:

$$\frac{\theta}{\varphi^2} = \frac{lX'm'}{L^2H^2e}, \dots \dots \dots (15, a)$$

следовательно

$$\frac{m'}{m} = \frac{X}{X'}, \dots \dots \dots (16)$$

что и дает искомую массу  $m'$ .

Рассмотренными здесь двумя способами F. W. Aston произвел весьма большое число определений масс различных элементов. Однако, прежде чем перейти к изложению некоторых деталей и к сводке окончательных результатов, мы выдвинем тот важнейший вывод из всех его работ, который наиболее прославил имя этого ученого и послужил мотивировкой присуждения ему в 1922 г. премии Нобеля. Таблица атомных весов элементов (гл. III, § 1) показывает, что большинство атомных весов суть целые числа с дробями, например, Mg = 24,32, Cl = 35,46, Ni = 58,68, Zn = 65,38, Cd = 112,41, Sn = 118,70, Hg = 200,6 и т. д. Все эти числа определены с большою точностью, так что насчет реальности этих дробей не может оставаться никакого сомнения; это и заставило отказаться от гипотезы Rgout'a, о чем уже было сказано в начале § 2. Исследования F. W. Aston'a раскрыли следующую великую истину: *Все атомные веса элементов суть целые числа, если принять O = 16*. Выше приведенные и другие числа с дробями суть средние атомные веса смесей нескольких разновидностей одного элемента, т.-е. изотопов. Это открытие возвращает нас к гипотезе Rgout'a, при чем, однако, H заменено массой  $\frac{1}{16}$  O, при чем H = 1,008. В гл. IV, § 5 мы видели, как ныне представляют себе ядро атома любого элемента состоящим из ядер атома водорода (протонов), ядер атома гелия (частиц  $\alpha$ ) и электронов, при чем массой последних можно пренебречь. Остается выяснить, почему H = 1,008, а не H = 1, хотя мы имеем весьма точно He = 4, между тем как ядро атома гелия несомненно содержит 4 протона. Чтобы не отвлекаться в сторону, мы этот вопрос рассмотрим ниже (§ 4).

Как сказано, Aston определил массы длинного ряда элементов; он и в настоящее время (начало 1926 г.) продолжает свои исследования. Результаты он, по мере их получения, публиковал в многочисленных сообщениях (письмах), появлявшихся в английском журнале «Nature», начиная с 1918 г.; некоторые сообщения имели предварительный характер и неоднократно ему приходилось вводить те или другие поправки в ранее полученных числах. Мы видели, что непосредственным результатом каждого опыта с масс-спектрографом получается спектр, состоящий из ряда «линий»,

вернее — пятен, из которых каждое вызывается частицами (атомами или молекулами) определенного рода, при чем положение (абсцисса) пятна с большою точностью определяет эффективную массу  $m:n$  частицы. Здесь  $m$  — е истинная масса ( $O=16$ ),  $n$  — число потерянных ею электронов, т.е. величина ее положительного заряда. Такой спектр представляется в виде прямой полоски с ясно выступающими на ней пятнами. В книге F. W. Aston'a имеются две таблицы спектров; из них первая содержит 9, вторая — 7 спектров. На рис. 18 воспроизведена первая из этих таблиц; в ней даны

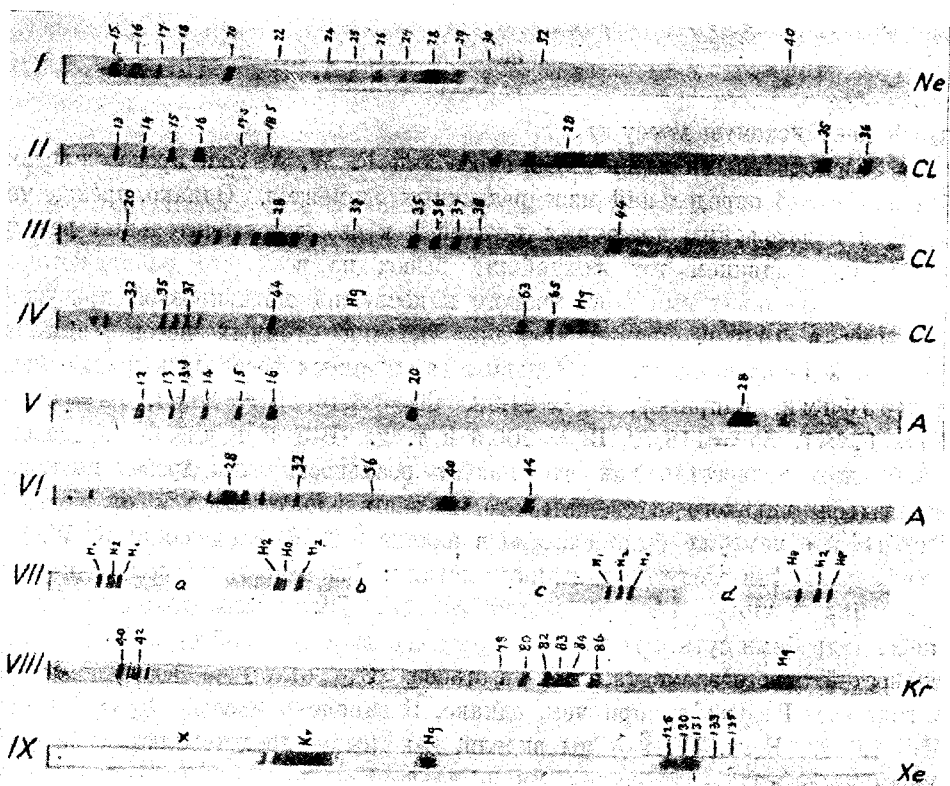


Рис. 18.

спектры неона, хлора, аргона, криптона и ксенона. Разберем ближе эти спектры, на каждом из которых имеется большое число пятен, принадлежность которых различным веществам, находившимся в закатодном пучке, должна быть тщательно определена. Над каждым пятном помещено число, указывающее величину эффективной массы  $m:n$  ( $O=16$ ), при чем в большинстве случаев  $n=1$ , но иногда также  $n=2$ ; в последнем случае эффективная масса равна половине действительной, т.е. атомного или молекулярного веса.

В первой строке рис. 18 изображена часть спектра неона. Линии от  $m=14$  до  $m=18$  и  $m=24$  и больше принадлежат тем различным веществам, о которых выше было сказано; это линии кислорода, углерода, СО

и различных соединений С и Н. Линия СО (28) особенно резка, так как это вещество было введено в трубку вместе с неонам. Далее, имеются линии 20 и 22, которые и принадлежат двум изотопам неона. Кроме того, нашлись две линии второго порядка 10 и 11, не помещенные на рис. 18. На оригинальных негативах отношение интенсивностей двух линий находится в хорошем согласии с отношением 9:1, которое следует ожидать в виду того, что «средний» атомный вес обыкновенного неона равен 20,20. На некоторых снимках находилась еще весьма слабая линия при  $m = 21$ ; возможно, что она принадлежит соединению NeH, вернее Ne<sup>+</sup>H, допустимость эфемерного существования которого основано на том, что Ne<sup>+</sup> имеет такое же строение внешнего электронного слоя, как галоиды, в данном случае — как хлор.

Большой интерес представляет масс-спектр хлора, последовательные части которого изображены на строках II, III и IV рис. 17. Он был получен введением в трубку фосгена СОСl<sub>2</sub>. В строке III видны четыре линии 35, 36, 37 и 38, а в строке II линии 17,5 и 18,5, которые, очевидно, линии второго порядка двух изотопов хлора Cl<sup>35</sup> и Cl<sup>37</sup>; они вызваны атомами Cl<sub>35</sub><sup>++</sup> и Cl<sub>37</sub><sup>++</sup>. Линии 36 и 38 следует приписать двум видам хлористого водорода HCl<sup>35</sup> и HCl<sup>37</sup>. Что только 35 и 37 соответствуют изотопам хлора, подкрепляется двумя резкими линиями 63 и 65 (строка IV), происходящими от двух фосгенов СОСl<sub>35</sub><sup>35</sup> и СОСl<sub>37</sub><sup>37</sup>. Так как средний атомный вес обыкновенного хлора равен 35,46, следует предположить, что изотоп 35 должен преобладать над изотопом 37, что и подтверждается большею интенсивностью линии 35.

Спектр аргона (39,88) изображен на строках V и VI. Трубка содержала смесь СО<sub>2</sub> и СН<sub>4</sub>, к которой прибавлялось около 20% аргона. Главная линия 40 резко выделяется на строке VI; но на строке V видны линии второго порядка 20 и третьего — 13,33. Кроме того замечается слабая линия 36. Не оставалось сомнения в том, что 36 изотоп аргона, когда оказалось, что в спектрах криптона и ксенона, всегда содержащих аргон, неизменно присутствовали линии 40 и 36, при чем отношение интенсивности двух линий всегда было одно и то же. Достаточно примеси 3% А<sup>36</sup>, чтобы получить средний атомный вес 39,88.

Спектры криптона (82,92) и ксенона (130,2) показаны на строках VIII и IX. Оказалось что Кг дает пять резких линий 80, 82, 83, 84, 86 и более слабую 78. Эти линии хорошо видны в спектре второго порядка (имеются на строке VIII) и более слабо в спектре третьего порядка и притом с одинаковым отношением интенсивностей. Нет сомнения, что существуют шесть изотопов криптона. Для ксенона были (1921) найдены пять ярких линий 129, 131, 132, 134, 136 и линия 64,5 второго порядка; кроме того следы линий 128 и 130. Позднее Aston нашел еще линии 124 и 126, которые, однако, остаются под сомнением. Таким образом существуют 7, а может-быть и 9 изотопов ксенона.

Большой интерес представляет исследование водорода и гелия; здесь можно было ожидать массы 1,008 (H), 2,016 (H<sub>2</sub>), 4,00 (He) и 2,00 (He<sup>++</sup>).

Отметим, что последнюю массу (частицу  $\alpha$ ) наблюдать не удалось, что может быть объяснено очень высоким ионизационным потенциалом (гл. IX), а именно около 80 вольт, необходимым для отрывания обоих электронов от атома гелия. Зато можно было в трубке получить трехатомный водород ( $H_3$ ) с ожидаемой массой 3,024. Это то самое вещество, которое J. J. Thomson нашел по способу парабол, и которое он одно время считал за особый элемент, промежуточный между водородом и гелием. Оно получалось Астоном бомбардировкой КОН катодными лучами и откачиванием получающегося при этом газа. Почти одновременно это вещество получили химическим путем С. Wendt и Landauer (1920).

При исследовании масс атомов водорода и гелия следовало ожидать чисел 1, 2, 4, 8 ( $O^{++}$ ), далеких от обычно получавшихся и отмеченных на рассмотренных строках рис. 18. Поэтому Астон применил здесь особый метод, который давал возможность с большою точностью проверить отношение масс, близкое к числу 2. Для этого были взяты две батареи аккумуляторов, около 250 вольт каждая, и при помощи добавочных элементов, введенных в ответвление, их электродвижущие силы были сделаны одинаковыми с точностью до 0,1%. Эти батареи можно было соединить параллельно или последовательно, при чем электрическое поле в масс-спектрографе менялось в отношении 1:2. Ясно, что при этом получались на одном и том же месте фотографической пластинки линии двух веществ, массы которых относятся как 1:2. Чтобы эти линии отделить друг от друга, одно из двух электрических полей несколько менялось, а именно сперва увеличивалось, а затем уменьшалось на одну и ту же величину, вследствие чего одна из совпадающих линий раздваивалась, а другая линия, полученная при другом соединении двух батарей, оказывалась между ними. Астон приводит такой численный пример. В приборе находились водород и гелий. Сперва поле  $X = 250$  вольт, при чем была получена линия молекулы  $H_2$ ; затем были последовательно взяты  $X = 500 + 16$  и  $X = 500 - 16$ , что дало две линии атома H с двух сторон от линии  $H_2$ .

Магнитное поле оставалось неизменным; большее поле (500 b) дает на том же месте линию от меньшей массы, см. выше метод совпадений и формулу (16). При постоянном токе в 0,2 ампера в электромагните получилась линия молекулы  $H_2$  и вполне симметрично, с двух ее сторон две линии атома H, см. рис. 18, строка VII, a и c, где, вместо H, написано  $H_1$ . Полная симметрия показывает, что при 500 вольтах линии  $H_2$  и H вполне бы совпадали, а это показывает, что в пределах ошибок наблюдений масса молекулы  $H_2$  в два раза больше массы атома H. Увеличив магнитное поле, Астон мог применить тот же метод для сравнения масс  $H_2$  и He, при чем две линии водорода оказались расположенными несимметрично относительно линии гелия, как это видно на строке VII b. Такая же несимметричность обнаружилась, когда была получена линия  $H_2$  и две линии He с двух сторон (см. строка VII d), что могло быть достигнуто при действии поля в 500 вольт и двух полей  $250 + a$  и  $250 - a$ . Эта несимметрия показывает, что масса атома

гелия не равна удвоенной массе молекулы  $H_2$ , а направление сдвига, т.е. положение середины двух крайних линий относительно средней, обнаруживает, что масса He меньше удвоенной массы  $H_2$ . Таким же способом были сравнены массы He(4) и  $O^{++}(8)$ ; кроме того обычным способом найдено отношение He к  $C^{++}(6)$  и He к  $H_2$ . В нижеследующей табличке помещена сводка результатов, полученных при наиболее удачных снимках. В первом столбце указано вещество, масса  $m$  которого (при  $O = 16$ ) должна быть определена; во втором — вещество, с массой которого сравнивалась искомая масса  $m$ ; в третьем — метод сравнения, обычный или метод совпадений; в четвертом — полученные числовые величины масс  $m$ ; в пятом — средние значения этих масс.

Вещество исследуемое (масса $m$ ).	Вещество, служившее для сравнения.	Метод.	Полученные массы $m$ .	Средние массы $m$ .
He	$O^{++} = 8$	Совпадений.	3,994—3,996	4,002
	$C^{++} = 6$	Обычный.	4,005—4,010	
$H_2$	$C^{++} = 6$	Совпадений.	3,025—3,027	3,026
	He = 4	Обычный.	3,021—3,030	
$H_2$	He = 4	Совпадений.	2,012—2,018	2,015

Если взять отсюда  $H_2 = 3H = 3,026$  и  $H_2 = 2H = 2,015$ , то первое число дает  $H = 1,0087$ , а второе —  $H = 1,0075$ ; в среднем получается

$$H = 1,0081 \dots \dots \dots (17)$$

в поразительном согласии с числом  $H = 1,008$ , которое было найдено химическими способами. Описанные наблюдения с достоверностью указывают, что водород действительный элемент, т.е. не является смесью; изотопов водорода не существует.

Мы подробно рассмотрели первую из двух таблиц масс-спектров, которую дает Aston в своей книге и которая воспроизведена на рис. 18. Этого достаточно, чтобы вполне понять те два метода, которыми пользовался этот ученый, а потому мы не помещаем второй таблицы, в которой даны спектры, полученные, когда в приборе находились  $BF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $CH_3Br$ ,  $SO_2$  и  $AsH_3$ . В своей книге Aston излагает результаты исследований еще следующих элементов, кроме выше нами уже рассмотренных: Hg, V, F, Si, Br, S, P, As, Se, Te, J, Sb, Sn, Ni, Mg (исследования Dempster'a), Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr. Из них не состоят из изотопов: F, S, P, As, J, Na, Cs. После выхода этой книги в свет (1922) он продолжал свои исследования. В июне 1925 г. он дал табличку изотопов, найденных им и Dempster'ом; в нее входят, кроме перечисленных, еще следующие элементы, состоящие из изотопов: Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Ag, Cd, Ce и Nd. В журнале «Nature», № 2910 от 8 августа 1925 г. появилась статья F. W. Aston'a, в которой он сообщает, что, благодаря существенной финансовой помощи со стороны «Department of Scientific and Industrial Research», он мог построить новый масс-спектрограф, у которого разрешающая сила в два раза больше, чем у прибора, которым он до сих пор поль-

зовался. Хотя постройка этого нового прибора еще далеко не закончена, но он уже дал много обещающие (of great promise) результаты. Так, удалось установить несомненное существование шести изотопов ртути. В таблице, напечатанной в июне 1925 г., были помещены следующие изотопы ртути ( $Hg = 200,6$ ): (197), 198, 199, 200, 202 и 204; из них первый оставался под сомнением. В статье, напечатанной в августе 1925 г., Астон дает уже следующий список изотопов ртути:

198 (4), 199 (5), 200 (7), 201 (3), 202 (10), 204 (2) . . . . (18, a)

Числа в скобках обозначают относительные интенсивности спектральных линий. Кроме того, на некоторых снимках заметны еще некоторые, весьма тонкие линии, о принадлежности которых еще другим изотопам ртути должны дать указания дальнейшие исследования.

Наконец, в журнале «Nature», № 2929 от 19 декабря 1925 г. появилась еще одна статья Aston'a, в которой он вновь дает таблицу изотопов; в нее введены числа (18) для изотопов ртути.

Нет сомнения, что новый масс-спектрограф, построенный Астоном, даст ему возможность получить более точные и более полные числа для изотопов различных элементов. Считаю долгом обратить внимание читателей на это обстоятельство; приводимые нами результаты относятся ко времени до конца 1925 г.

Переходим к изложению некоторых из результатов, которые нашел А. J. Dempster, метод которого был описан в § 2.

Прибор А. J. Dempster'a изображен на рис. 5 в § 2. Мы видели, что при постоянном магнитном поле в полуцилиндрическом сосуде  $S_1BAS_2$  Dempster менял величину той ускоряющей разности потенциалов  $V$ , которую должны пройти испытуемые частицы до их прохождения через щель  $S_1$ . Согласно формуле (13) при этом меняется масса  $m$  тех частиц, которые попадают в щель  $S_2$  и передают свои заряды электрометру. Если графически изобразить зависимость показаний электрометра от величины  $V$ , то максимумы полученной кривой определяют искомые массы частиц, между которыми должны быть частицы, масса которых известна, чтобы возможно было воспользоваться формулой (13).

В 1920 г. он опубликовал результаты исследования паров магния, средний атомный вес которого равен 24,32; подробное описание его опытов появилось в 1921 г.

Пары магния получались при нагревании куска металла током, при чем он бомбардировался катодными лучами; не входим в дальнейшие подробности. В приборе находилось вещество, которое давало «яркую линию», т.-е. резкий максимум при  $m = 28$ , по всей вероятности  $N_2$ ; она и служила исходной при измерениях. Одна из полученных кривых воспроизведена на рис. 19. Первый максимум справа принадлежит азоту ( $N_2 = 28$ ); он увеличен в 10 раз по сравнению с остальными частями кривой. Последняя имеет три отчетливых максимума при  $m = 24, 25$  и 26.

Эти числа были найдены следующим образом. Максимум линии азота был получен при  $V=817$  вольтах; массы, соответствующие остальным максимумам кривой, были получены, на основании формулы (13), делением произведения  $817 \times 28$  на число вольт, при которых эти максимумы появлялись.

Таким образом Dempster открыл, что магний имеет три изотопа, атомные веса которых 24, 25 и 26.

Ординаты трех максимумов пропорциональны количествам отдельных изотопов. Наиболее удачные опыты дали отношение  $(24):(25):(26) = 6:1:1$ ; эти числа дают для среднего атомного веса смеси число 24,375, которое весьма хорошо согласуется с принятым атомным весом магния 24,32. Dempster построил затем прибор (1922), в котором изменена часть, служащая для испарения металлов и для ионизации полученных паров. Он исследовал Li, Zn, Ca, K и Cu. Для цинка он получил изотопы с атом-

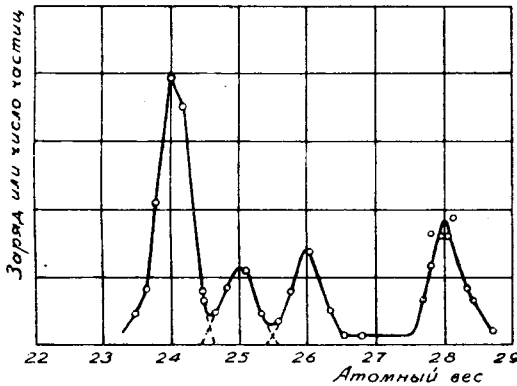


Рис. 19.

ными весами 64, 66, 68 и 70; для Ca (1923) 40 и еще слабый максимум при 44; для K изотопы 39 и 41; для Cu изотопы 62, 64 и 66.

**§ 4. Сводка результатов.** К концу 1925 года были всего исследованы 56 элементов из 80-ти, которые входят в периодическую систему до радиоактивных элементов; последние были рассмотрены в § 1 этой главы. Исследованы все 40 первых элементов до циркония включительно; затем не исследованы элементы от 41-го до 46-го, т.-е. Nb, Mo, Ma, Ru, Rh, Pd. Затем исследованы все элементы от Ag(47) до Nd(60); далее идут неисследованные дальнейшие редкие земли до Lu(71) и элементы от Hf(72) до Au(79); наконец еще исследованы Hg(80) и Bi(83). Приводим последнюю таблицу Астона от 19 декабря 1925 г.; она показывает положение вопроса об изотопах нерадиоактивных тел к началу 1926 г. В скобках поставлены числа, которые еще остаются под сомнением. Атомные веса изотопов даны в порядке уменьшения тех количеств, которыми они входят в состав обыкновенного, т.-е. смешанного, элемента, средний атомный вес которого дан в третьем столбце.

Элемент.	Порядковый номер.	Средний атомный вес.	Минимально число изотопов.	Атомные веса изотопов.
H	1	1,008	1	1
He	2	4,00	1	4
Li	3	6,94	2	7 — 6
Be	4	9,02	1	9
B	5	10,82	2	11 — 10
C	6	12,00	1	12
N	7	14,01	1	14
O	8	16,00	1	16
F	9	19,00	1	19
Ne	10	20,20	2	20 — 22
Na	11	23,00	1	23
Mg	12	24,32	3	24 — 25 — 26
Al	13	26,96	1	27
Si	14	28,06	3	28 — 29 — 30
P	15	31,02	1	31
S	16	32,06	1	32
Cl	17	35,46	2	35 — 37
A	18	39,88	2	40 — 36
K	19	39,10	2	39 — 41
Ca	20	40,07	2	40 — 44
Sc	21	45,1	1	45
Ti	22	48,1	1	48
V	23	51,0	1	51
Cr	24	52,0	1	52
Mn	25	54,93	1	55
Fe	26	55,84	2	56 — 54
Co	27	58,97	1	59
Ni	28	58,68	2	58 — 60
Cu	29	63,57	2	63 — 65
Zn	30	65,38	4	64 — 66 — 68 — 70
Ga	31	69,72	2	69 — 71
Ge	32	72,38	3	74 — 72 — 70
As	33	74,96	1	75
Se	34	79,2	6	80 — 78 — 76 — 82 — 77 — 74
Br	35	79,914	2	79 — 81
Kr	36	82,92	6	84 — 86 — 82 — 83 — 80 — 78
Rb	37	85,44	2	85 — 87
Sr	38	87,63	2	88 — 86
Y	39	88,9	1	89
Zr	40	(91)	3 (4)	90 — 94 — 92 — (96)
Ag	47	107,88	2	107 — 109
Cd	48	112,41	6	114 — 112 — 110 — 113 — 111 — 116
In	49	114,8	1	115
Sn	50	118,70	7 (8)	120 — 118 — 116 — 124 — 119 — 117 — 122 — (121)
Sb	51	121,77	2	121 — 123
Te	52	127,5	3	128 — 130 — 126
I	53	126,92	1	127
X	54	130,2	7 (9)	129 — 132 — 131 — 134 — 136 — 128 — 130 — (126) — (124).
Cs	55	132,81	1	133
Ba	56	137,37	(1)	138
La	57	138,91	1	139
Ce	58	140,25	2	140 — 142
Pr	59	140,92	1	141
Nd	60	144,27	3 (4)	142 — 144 — 146 — (145)
Hg	80	200,6	6	202 — 200 — 199 — 198 — 201 — 204.
Bi	83	209,00	1	209

Оказалось, что из 56 исследованных элементов 30 суть элементы смешанные, т.-е. состоят из изотопов. Из них 17 состоят из двух изотопов, 4 из трех, 2 из трех или четырех, 1 из четырех, 4 из шести, 1 из семи или восьми и 1 из семи, восьми или девяти. Рассматривая таблицу, нельзя не заметить некоторых особенностей. Мы назвали изобарами элементы с одинаковым атомным весом. Оказывается, что число изобар поразительно мало. Во многих местах таблицы можно заметить, что атомные веса изотопов одного элемента помещаются между атомными весами изотопов соседнего элемента; например, Cu (63 — 65), Zn (64 — 66, 68, 70), Ga (69 — 71), Ge (74 — 72 — 70). Однако, некоторые изобары все-таки существуют, например, у A и Ca (40), Se и Rb (78), Rb и Sr (86), Cd и Sn (116), Te и X (128 и 130), Ce и Nd (142). Все эти изобары имеют четные атомные веса. Возможно, что некоторые из них отпадут, а также, что найдутся другие изобары, когда более точные наблюдения изменят некоторые числа и когда будут исследованы элементы, не вошедшие в нашу таблицу.

Существование изотопов разъясняет странные аномалии Ag — K, Co — Ni и Te — J, где большему порядковому числу элемента соответствует меньший атомный вес. В паре Ag — K оба элемента, а в остальных двух — один из элементов (Ni и Te) состоят из изотопов. Истинные веса изотопов так перемешаны среди целых чисел, и, что главное, относительные количества составных частей смешанного элемента так разнообразны, что подобные аномалии представляются вполне естественными; можно даже удивляться, что их всего только три. Интересным представляется тот странный факт, что все, без исключения, элементы, для которых число изотопов больше двух, имеют четные порядковые числа, между тем как из 17 элементов, имеющих два изотопа, только 7 имеют четные порядковые числа. Далее обнаруживается такое правило, на которое указал R. Меске (1923): элементы с нечетным порядковым числом имеют, главным образом, изотопы с нечетным атомным весом; у элементов с четным порядковым числом, богатых изотопами, последние обладают, главным образом, четными атомными весами. Впрочем, не следует придавать большого значения этим правилам. При небольшом числе элементов, о которых здесь идет речь, случайность может играть большую роль.

Обращаемся к столь же интересному, сколь и загадочному вопросу о постоянстве средних атомных весов смешанных элементов, т.-е. тех десятичных дробей, которые в этих атомных весах стоят после целых чисел. До открытия изотопов полагали, как уже было сказано, что все атомы данного элемента вполне одинаковы и что атомный вес элемента и есть относительный ( $O = 16$ ) вес каждого из атомов. Казалось понятным и необходимым, что атомный вес  $A$  элемента должен оказаться одним и тем же, каким бы из соединений этого элемента ни пользоваться при определении величины  $A$ . Теперь, после открытия изотопов, мы должны допустить, что от каждого из соединений эле-

мента существует столько разновидностей, сколько этот элемент имеет изотопов. Так, например, существуют молекулы  $\text{NaCl}^{35}$  и  $\text{NaCl}^{37}$ . Когда несколько из тех элементов, которые входят в соединение, имеют изотопы, то число  $n$  разновидностей соединения определяется формулой

$$n = pqr \dots \dots \dots (18)$$

где  $p, q, r \dots$  число изотопов отдельных элементов. Соединение  $\text{KCl}$  должно иметь разновидности  $\text{K}^{39}\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{K}^{41}\text{Cl}^{35}$ ,  $\text{K}^{39}\text{Cl}^{37}$ ,  $\text{K}^{41}\text{Cl}^{37}$ ; для  $\text{ZnCl}_2$  существуют  $6 \times 2 \times 2 = 24$  разновидностей и т. д. Возникает вопрос: смешаны ли все эти разновидности в совершенно одинаковой пропорции во всех «экземплярах» данного соединения, даже если они были получены из химически совершенно различных исходных материалов или из минералов, добытых в разных частях света. Вопрос весьма интересный, вызвавший большое число исследований. Прежде всего было, в этом направлении, обращено внимание на хлор. Дело в том, что огромное большинство, а, может-быть, и все точные определения атомного веса хлора были произведены над хлором, первоисточник которого получен из моря, где смешивание происходило в течение столь долгого времени, что неудивительным представляется постоянство пропорций, а следовательно и одинаковость полученного среднего атомного веса 35,46. *Irene Curie* (1921) определила атомный вес хлора, из трех минералов, морское происхождение которых мало вероятно, а именно: содалит (хлорсиликат натрия и алюминия) из Банкрофта в Канаде, апатит (хлористо-фосфорный кальций) из Одегордена в Норвегии и хлористый натрий из Даруара в центральной Африке. Из всех трех минералов хлор был получен в виде  $\text{HCl}$ , который переводился в  $\text{BaCl}_2$ , после чего атомный вес  $A$  определялся при помощи  $\text{AgNO}_3$ . Для первых двух минералов получилось  $A$  одинаковое, в пределах возможных ошибок, с принятым числом, но для хлора из центральной Африки получилось несколько большее число  $35,60 \pm 0,03$ ; следов брома или йода в этой соли не оказалось.

Затем *G. P. Baxter* и *L. W. Parsons* (1921) сравнили атомный вес никкеля из земных минералов и из метеорита, найденного в 1903 г. около Кумпаса в Мексике. Как среднее из определений  $A$  для земного  $\text{Ni}$  получилось 58,685, для метеорного 58,702, что в пределах возможных погрешностей совпадает с числом 58,68, которое нашли *Richards* и *Gushman*. Вторичное исследование, которое произвели *G. P. Baxter* и *F. A. Hilton jun.* (1923) дало в обоих случаях одинаковое число 58,70. Еще до открытия изотопов *G. P. Baxter* и его сотрудники (1911, 1912) определили  $A$  железа из того же метеорита и не нашли разницы с атомным весом железа на земле. *J. B. Harkins* и *S. B. Stone* нашли, что у хлора метеоритного происхождения тот же средний атомный вес, как и у хлора земного происхождения. *A. D. Monge* исследовал бор, содержащийся в источниках *Hanmer-Hot, South Island* в Новой Зеландии; и в этом случае атомный вес оказался тем же, как и в обычных европейских образцах, а именно  $10,90 \pm 0,015$ ; отношение изотопов одинаковое с точностью

до  $\frac{1}{60}$ . Весьма интересную работу произвели F. M. Jäger и D. W. Dykstra (1925) над кремнием. Они исследовали 12 веществ, взятых из самых различных мест земной поверхности, в том числе кварцевый песок из Голландии, Германии и Пенсильвании (Америка), хондрит из Италии, Сербии, Аризоны (Америка), России, Финляндии и Японии. Из всех образцов был приготовлен тетраэтилсплан,  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ; это — жидкость, кипящая при  $154^\circ$ . Затем были измерены плотности полученных жидкостей, при чем результаты оказались одинаковыми в пределах погрешностей наблюдений; средняя плотность  $0,767345 \pm 0,00005$ . Для той же жидкости, исходным материалом которой был взят кусок метеорита, найдена плотность  $0,76735 \pm 0,00003$ . Числа одинаковые, откуда следует, что отношение изотопов кремния (28 и 29) одинаковое в земных и метеорных веществах.

Были предложены два объяснения тождества отношения изотопов во всех образцах данного элемента. Первое объяснение предполагает, что в то время, когда Земля еще не начала затвердевать, все вещества подверглись такому длительному и полному перемешиванию, что все элементы, имеющие изотопы, оказались повсюду одинакового состава. Можно идти еще дальше, предположив, что такое перемешивание произошло еще до образования планет, в той первичной системе, из которой возникла наша солнечная система. Однако это, несколько фантастическое, объяснение, почти всегда и приводимое, вряд ли можно признать удовлетворительным. Второе объяснение пока еще не заслуживает этого названия; это, скорее, указание на то направление, в котором следует искать объяснения. Оно предполагает, что фактически существующее постоянство отношений изотопов в смешанных элементах следует рассматривать как результат достижения некоторого равновесного состояния, определяемого пока еще нам неизвестными условиями, зависящими от степени устойчивости каждого из изотопов. Очевидно, что эти условия не должны быть связаны с температурой.

Большой материал, накопленный Астоном, дает возможность указать разного рода общие закономерности или правила, относящиеся к распределению атомных весов изотопов; о некоторых из них уже было сказано выше. Дальнейшие результаты указал A. S. Russell (1924) в двух обширных статьях. Мы приведем лишь некоторые из найденных им результатов, относящихся ко всем элементам, включая и радиоактивные. Он исходит, между прочим, из следующих фактов: 1) элементы, порядковые числа  $Z$  которых нечетны, не имеют более двух изотопов с нечетными атомными весами  $A$ , разность которых равна двум; 2) элементы с четным  $Z$  имеют изотопы с нечетными и четными  $A$ ; число последних не превышает двух, при чем разность атомных весов равна двум. Этому противоречат только радиоактивные элементы  $Z=84$  (Po) и  $Z=92$  (U); 3) разность  $\frac{A_1 + A_2}{2} - 2Z$ , где  $A_1$  и  $A_2$  — атомные веса двух изотопов элемента с нечетным  $Z$ , не имеет одинакового численного значения для двух элементов; 4) разность  $A - 2Z$ , где  $A$  — нечетный атомный вес элемента четного  $Z$ , также не имеет одного и того же

численного значения для двух элементов. Последние два правила не относятся к радиоактивным элементам; 5) наибольшая разность атомных весов изотопов равна 8; самый легкий элемент, у которого эта разность встречается, — селен. На основании этих 5 положений А. S. Russell вычисляет возможные атомные веса для элементов от  $Z=19$  (К) до  $Z=85$  (неизвестен). При этом оказалось, что изотопия элементов с нечетным  $Z$  есть периодическая функция от  $Z$  с периодом 16. Элементы, для которых  $Z=16n+1$ ,  $16n+7$  и  $16n+11$ , не имеют изотопов; элементы  $Z=16n+3$ ,  $16n+9$  и  $16n+15$  имеют два изотопа. Наконец, Russell приводит 27 чисел (первое 13, последнее 211), которые, на основании предыдущего, не могут встречаться между атомными весами. Однако, одно из этих чисел, а именно 25, представляет атомный вес одного из изотопов магния, найденных Dempster'ом; возможно, что это число будет заменено другим. Во второй работе Russell рассматривает элементы с четным  $Z$  и для них также находит периодичность с периодом 16. Наибольшая разность (8) атомных весов изотопов встречается у элементов  $Z=16n+2$  и  $16n+6$ ; разность 6 у элементов  $16n$  и  $16n+12$ , между тем как у элементов  $Z=16n+12$  разность равна 2.

Теперь мы обратимся к рассмотрению вопроса об атомном весе водорода, 1,0077, который представляет исключение из закона Астона (§ 3). Можно этот вопрос формулировать и так: почему атомный вес гелия, ядро которого состоит из 4 протонов и 2 электронов (массой последних можно пренебречь), равен числу 4, а не  $1,0077 \times 4 = 4,03$ ? Нет сомнения, что эти протоны и электроны, составляющие частицу  $\alpha$ , расположены чрезвычайно близко друг другу. Н. А. Lorentz показал, что на основании электромагнитной теории массы должна произойти некоторая потеря массы, когда расстояние разноименных зарядов делается очень малым, т.-е. что в этом случае их общая масса делается меньше суммы масс двух зарядов. Потерянная масса  $m$  должна заместиться эквивалентным количеством  $E$  энергии, согласно формуле

$$E = mc^2, \dots \dots \dots (19)$$

где  $c$  скорость света; если  $m$  выражено в граммах,  $E$  в эргах, то

$$E = 9 \cdot 10^{20} m \dots \dots \dots (20)$$

Для случая возникновения ядра гелия потерянная масса равна

$$m = 4,03 - 4 = 0,03 \text{ гр.} \dots \dots \dots (20, a)$$

на грамм-атом гелия. Формула (20) дает  $E = 0,03 \times 9 \times 10^{20}$  эргов. Принимая во внимание, что большая калория равна  $4,19 \cdot 10^{10}$  эргов, мы получаем для теплоты  $Q$ , которая освобождается при возникновении грамм-атома гелия из свободных протонов и электронов

$$Q = \frac{0,03 \times 9 \times 10^{20}}{4,19 \times 10^{10}} = 6,3 \cdot 10^9 \text{ б. калорий} \dots \dots (21)$$

Это колоссальное число объясняет необычайную устойчивость атомных ядер гелия, т.е. частиц  $\alpha$ , для полного разложения которых необходимо затратить такое же количество  $Q$  энергии (в тепловых единицах) на 4 гр. гелия. Для сравнения вспомним, что при реакции химического соединения выделяются, на грамм-атом или грамм-молекулу, количества тепла порядка 100 б. калорий. Можно сказать, что ядра гелия представляют систему, которая в десятки миллионов раз устойчивее, чем молекулы химических соединений. А. S. Eddington (1923) указал, что если бы лишь несколько процентов тех ядер водородных атомов, которые находятся на солнце, соединились, образуя ядра гелия, то выделившейся теплоты хватило бы для поддержания температуры солнца в течение миллионов лет. Возможно, что при возникновении ядер атомов и других элементов из частиц  $\alpha$ , протонов и электронов также происходит потеря массы, вследствие чего атомный вес этих элементов несколько меньше целого числа; сюда, повидимому, относятся Al, Mn, Co, As, Y, In, J, Cs, La и Nd. Для некоторых элементов, а именно для Be, N, P, S, Sc и Ti, атомный вес [несколько больше целого числа, что уже не может быть объяснено вышеизложенными соображениями.

**§ 5. Спектры изотопов.** Изотопы обладают различной массой, а может быть и существенно различным строением ядра. Естественно является прежде всего вопрос о существовании какого-либо различия между спектрами изотопов; обзор по этому вопросу составил G. Joos (1925). Наибольший интерес представляют здесь изотопы нерадиоактивных тел. Что же касается спектров радиоактивных изотопов, мы имеем ряд исследований спектров изотопов свинца. В то время как между спектрами иония и тория ( $Z = 90$ ) не оказалось никакой разницы, J. Merton и L. Aronberg, независимо друг от друга, нашли в хорошем согласии между собой следующие разницы между длинами волн линии  $4058 \text{ \AA}$  у обыкновенного свинца, уранового свинца и ториевого свинца:

$$\left. \begin{aligned} \lambda(\text{U-Pb}) - \lambda(\text{Pb}) &= 0,0050 \pm 0,0007 \text{ \AA} \\ \lambda(\text{Pb}) - \lambda(\text{Th-Pb}) &= 0,0023 \pm 0,0008 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (22)$$

Разница весьма малая. Мы увидим ниже, что ее нельзя объяснить разностью масс ядер этих изотопов; приходится допустить, что она вызывается неодинаковостью структуры ядер, следствием чего является различие в характере тех полей, которые окружают ядро, а следовательно и в электронных орбитах. Этот вопрос разобрали теоретически Harkins и Aronberg (1920) и N. Bohr (1922). Aronberg заметил еще, что линия  $4058$  имеет тот же самый спутник, как у обыкновенного свинца, так и у U-Pb. В 1920 г. F. L. Merton повторил свои наблюдения со свинцом, при чем он воспользовался весьма чистым урановым свинцом из австралийского карнотита. Он исследовал ряд свинцовых линий и нашел следующие разницы:

$$\lambda = \left. \begin{array}{ccccc} 4058 & 3740 & 3684 & 3640 & 3573 \\ \lambda(\text{Ur - Pb}) - \lambda(\text{Pb}) \left\{ \begin{array}{ccccc} 0,011 & 0,0074 & 0,0048 & 0,0070 & 0,0048 \\ \pm 0,0008 & \pm 0,0011 & \pm 0,0007 & \pm 0,0003 & \pm 0,0005 \end{array} \right\} \dots \dots \dots \end{array} \right\} (23)$$

Для  $\lambda = 4058$  получилась разница в два раза большая, чем в первых опытах, см. (22), что Merton объясняет тем, что карботитовый свинец является более чистым образчиком уранового свинца, чем свинец из урановой смолки. Интересно, что разницы получены неодинаковые для различных спектральных линий. Добавим, что обыкновенный свинец и  $Ug - Pb (RaG)$  имеют одинаковые рентгеновы спектры, как показали Siegbahn и Stenström.

Переходим к спектрам изотопов нерадиоактивных элементов. Мы увидим, что до сих пор влияние изотопии с несомненностью обнаружено только для полосатых спектров, которые получаются от лученспускающих молекул. Этим спектрам была посвящена вся гл. VII, к которой мы и отсылаем читателей. Напомним только, что структура этих спектров объясняется тем, что в данном случае спектральные линии имеют три источника, а именно: 1) изменения в расположении внешних электронов, т.-е. переходы последних от одних орбит к другим; 2) изменение угловой скорости вращения молекул; 3) изменение частоты колебательных движений атомов, входящих в состав данной молекулы. Надо думать, что первый из этих источников отпадает; одинаковость химических и физических свойств изотопов показывает, что система внешних электронов имеет у них одинаковое устройство. Впрочем, то, что выше было сказано о спектрах изотопов свинца, дает нам право считать этот вопрос не окончательно решенным. Из двух других источников тех линий, из которых состоят полосатые спектры, повидимому, играет в занимающем нас вопросе главную роль третий, т.-е. колебание атомов; ясно, что частота колебаний зависит от масс этих атомов. Но и угловая скорость вращения молекулы должна измениться, когда несколько меняется масса одного из атомов. Теоретически этот вопрос разобрали A. Kratzer (1920) и одновременно F. W. Loomis (1920), а затем A. Haas (1921). Для случая колебаний атомов мы укажем на вывод Kratzer'a. Положим, что молекула состоит из двух атомов, массы которых  $M_1$  и  $M_2$ . Частота  $\nu$  колебаний определяется формулой

$$\nu = \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \dots \dots \dots (24)$$

где

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \dots \dots \dots (24, a)$$

и  $f$  коэффициент в выражении квази-упругой силы. Положим, что второй атом имеет два изотопа с массами  $M_2'$  и  $M_2''$ , и что мы имеем два рода молекул  $(M_1, M_2')$  и  $(M_1, M_2'')$ ; им соответствуют величины  $\mu'$  и  $\mu''$  и частоты  $\nu'$  и  $\nu''$ . Квази-упругая сила  $f$  зависит только от электрических сил, но не зависит от масс, как доказал Kratzer в другой статье (1920); поэтому  $f$  одинаковое в обеих молекулах. Для отношения  $\rho = \nu' : \nu''$  находим

$$\rho = \frac{\nu'}{\nu''} = \sqrt{\frac{M_2''(M_1 + M_2')}{M_2'(M_1 + M_2'')}} \dots \dots \dots (24, b)$$

Величина  $\Delta M_2 = M_2'' - M_2'$  всегда весьма мала сравнительно с  $M_2$ : если в (24, b) подставить  $M_2'' = M_2' + \Delta M_1$ , то легко получается

$$\rho = 1 + \frac{1}{2} \frac{M_1 \Delta M_2}{M_2' (M_1 + M_2')} \dots \dots \dots (25)$$

Если  $\Delta M_2 > 0$ , то  $\rho > 1$ ,  $v' > v''$ ; это значит, что частота больше в той молекуле, которая содержит изотоп с меньшей массой. Относительная величина разности двух частот тем больше, чем больше разность  $\Delta M_2$  масс изотопов и чем больше масса  $M_1$  другого атома. Наименее выгодным оказывается случай, когда  $M_1$  весьма мало сравнительно с  $M_2$ , т.е. особенно, когда второй атом водородный. Пренебрегая, в этом случае, величиной  $M_1$  сравнительно с  $M_2'$ , находим

$$\rho - 1 = \frac{1}{2} \frac{M_1 \Delta M_2}{(M_2')^2} = -\frac{1}{2} M_1 \Delta \left( \frac{1}{M_2} \right), \dots \dots \dots (26)$$

так как в знаменателе можно поставить  $M_2$  вместо  $M_2'$ . Переходя к длинам волн, имеем

$$\rho - 1 = \frac{v'}{v''} - 1 = \frac{\lambda''}{\lambda'} - 1 = \frac{\lambda'' - \lambda'}{\lambda'},$$

так что

$$\lambda'' - \lambda' = -\frac{1}{2} \lambda M_1 \Delta \left( \frac{1}{M_2} \right) \dots \dots \dots (27)$$

Приложим эти формулы к соединению HCl, в котором находятся молекулы HCl<sub>35</sub> и HCl<sub>37</sub>, и к спектральной полосе, расположенной около  $\lambda = 1,76 \mu = 1,76 \cdot 10^4 \text{ \AA}$ . В этом случае  $M_1 = 1$ ,  $-\Delta \left( \frac{1}{M_2} \right) = \frac{1}{35} - \frac{1}{37} = \frac{2}{35 \cdot 37}$ : подставив в (27), получаем

$$\lambda'' - \lambda' = \frac{1}{2} 1,76 \cdot 10^4 \cdot \frac{2}{35 \cdot 37} = 13,54 \text{ \AA} \dots \dots \dots (28)$$

В гл. VII, § 3 было уже сказано, что Ives нашел ряд слабых линий между теми главными, на которые распадается полоса около 1,76  $\mu$  в спектре поглощения HCl; при этом слабые линии расположены со стороны возрастающих длин волн от главных линий; там же было указано, что двойственность линий объясняется изотопией хлора. Теперь мы познакомились с теорией этого явления. Главные линии вызываются молекулами HCl<sub>35</sub>, а слабые — молекулами HCl<sub>37</sub>. Так как мы приняли  $\Delta M = M_2'' - M_2'$  положительным, то ясно, что в нашем случае  $M_2'' = 37$ ,  $M_2' = 35$  и  $\lambda'' > \lambda'$ , что согласно с наблюдением. Последнее дает  $\lambda'' - \lambda' = 14 \text{ \AA}$ , в превосходном согласии с теорией, см. (28), так что не остается сомнения, что наблюдаемые дублеты действительно возникают благодаря изотопии хлора. На рис. 20 воспроизведен рисунок Ives'a распределения энергии в полосе  $\lambda = 1,76 \mu$ ; здесь ясно видны слабые линии налево от главных линий.

Мы видели (гл. VII), что при возникновении полос в видимой части спектра играют роль не только вращения молекул и колебания атомов, но также и переходы электронов от одних возможных орбит к другим. L. Grebe и H. Kopen (1921) искали влияние изотопии в полосе около 4270 Å в спектрах обыкновенного хлористого свинца и хлористого U-Pb. Оказалось, что линии обыкновенного свинца ( $M_2' = 207$ ) сдвинуты против линий U-Pb ( $M_2'' = 208$ ) примерно на 0,05 Å в сторону возрастающих длин волн, что по знаку согласно с теорией. О величине сдвига теоретически ничего сказать нельзя, так как терм, зависящий от колебаний, неизвестен. Авторы приписывают сдвиг изменению ротационного термина,

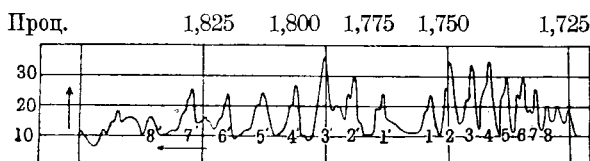


Рис. 20.

между тем как Kratzer полагает, что здесь главную роль играет терм, зависящий от колебаний атомов. Grebe и Kopen находят еще, что линии уранового свинца более резки, чем линии обыкновенного свинца; это

объясняется тем, что обыкновенный Pb имеет сложный состав.

A. Kratzer рассмотрел также вопрос о влиянии изотопии на положение спектральных линий, из которых состоят полосы, и которые возникают в связи с вращательным движением молекулы. Мы видели, что ротационный терм  $B_m$  в  $m$ -том квантовом состоянии равен

$$B_m = \frac{m^2 h}{8 \pi^2 K}, \dots \dots \dots (29)$$

см. гл. VII, § 2 формулу (6, b); здесь  $h$  постоянная Планка,  $K$  момент инерции молекулы относительно оси вращения, см. там же формулу (3, a). Если мы имеем опять две молекулы ( $M_1, M_2'$ ) и ( $M_1, M_2''$ ), то простое вычисление дает

$$\frac{B_m'}{B_m''} = \frac{M_2''(M_1 + M_2')}{M_2'(M_1 + M_2'')}, \dots \dots \dots (29, a)$$

т.е., см. (24, b),

$$\frac{B_m'}{B_m''} = \rho^2. \dots \dots \dots (29, b)$$

Для разности частот колебаний получается формула

$$\nu_m'' - \nu_m' = \Delta\nu_0'' + (\rho^2 - 1)(\nu_m' - \nu_0''), \dots \dots \dots (30)$$

где  $\Delta\nu_0''$  соответствует смещению нулевой линии полосы.

R. S. Mulliken напечатал большое число статей по вопросу о влиянии изотопии на расположение спектральных линий. Между прочим он исследовал полосу, которую дает вещество, полученное W. Jevons'ом при действии активного азота на  $\text{BCl}_3$ . Сам Jevons считал это вещество

за BN; но целый ряд причин заставляет допустить, что мы имеем дело с соединением BO, как причиной появления полосатого спектра. В этом спектре Mulliken нашел дублеты, разность длин волн которых доходит до  $200\text{Å}$ , так что мы имеем дело с двумя, как бы наложенными друг на друга, спектрами. Не входя в дальнейшие подробности, отметим, что формула (25) дает  $\rho = 1,0276$  для BN и  $\rho = 1,0292$  для BO. Mulliken находит  $\rho$  между 1,0283 и 1,0294, что также говорит в пользу BO, как вещества, дающего исследованный полосатый спектр. Если предположить, что мы имеем здесь дело со смещением ротационных линий, то, как нашел Mulliken, формула (30) дает  $\rho^2 = 1,0587$ , между тем как теория дает на основании (29, b)  $\rho^2 = 1,0560$  для BN и  $\rho^2 = 1,0593$  для BO, что опять говорит в пользу BO.

R. Frerichs (1923) и E. Bengtsson (1923) исследовали полосы CuN и нашли в них дублеты. Mulliken (1924) показал, что и эти дублеты могут быть объяснены наличием изотопов меди (атомные веса 63 и 65), с чем затем и согласились R. Mescke и R. Frerichs (1924).

W. Jevons исследовал также впервые полосатый спектр соединения SiN. В этом спектре Mulliken нашел у некоторых полос рядом с краем еще два слабых добавочных края, расположенных со стороны возрастающих длин волн; их расстояния от главного края относятся как 1 : 2. Mulliken видит и здесь влияние изотопии; главный край он приписывает  $\text{Si}_{28}$ , а добавочные  $\text{Si}_{29}$  и  $\text{Si}_{30}$ . Отношение частот колебаний находится в полном согласии с теоретическими формулами. Некоторые полосы в спектрах соединений Zn, Cd, Hg и Ca не обнаруживают влияния изотопии. Mulliken выводит отсюда, что эти соединения суть гидриды названных металлов. В позднейших работах (1925) R. S. Mulliken вновь разбирает теоретически вопрос о влиянии изотопии на полосатые спектры. Результаты теории подтверждаются наблюдениями над спектрами поглощения BO, SiN, CuN, CuCl, CuBr и CuI. Автор указывает, что исследование спектров может ответить на вопрос о химическом составе поглощающего вещества, а также о величине энергии колебательных движений атомов. Так, для BO оказывается, что для этих колебаний необходимо ввести квантовые числа целые с половинками (см. гл. VII, § 2). Наконец, Mulliken вновь исследовал спектр SiN и получил более точные результаты, показавшие полную аналогию между спектрами SiN и CN. Согласие с теорией получается только для SiN; поглощающее вещество не может быть SiO.

Две работы H. Nagaoka (1924) и его сотрудников также относятся к вопросу о влиянии изотопии на спектры. Однако эти работы, основанные на очень мало вероятных гипотезах, встретили довольно резкую критику со стороны ряда ученых, например, G. Joos'a в обзоре, упомянутом в начале этого параграфа, а потому мы на них не останавливаемся.

Все предыдущее убеждает нас, что изотопия действительно отражается на полосатых спектрах химических соединений. Следует добавить, что этим и ограничивается пока все, что можно сказать о спектре изотопов. Разнообразные попытки

открыть еще и другие проявления изотопии в спектрах не привели ни к каким результатам. Эти попытки мы вкратце рассмотрим.

Вопрос касается линейных спектров, испускаемых атомами. Можно ожидать, что спектры изотопов должны отличаться друг от друга уже потому, что масса ядра у атомов изотопов неодинаковая, вследствие чего постоянная Ридберга получается различная, что, очевидно, соответствует сдвигу спектра в ту или другую сторону. Легко вычислить величину этого сдвига. В гл. III, § 4 была выведена формула для постоянной Ридберга, отнесенной к частоте  $\nu$  колебаний (не к волновому числу). Формулу (30) в указанном месте можно написать в виде

$$\nu = B \frac{M}{M + m}, \dots \dots \dots (31)$$

где  $B$  не меняется, если от одного из изотопов перейти к другому, при чем порядковое число  $Z$  не меняется. Здесь  $M$  масса атома,  $m$  масса электрона. Пусть  $A'$  и  $A''$  атомные веса двух изотопов,  $M'$  и  $M''$  массы атомов,  $M_0$  масса атома водорода, так что

$$M' = M_0 A', \quad M'' = M_0 A'' \dots \dots \dots (31, a)$$

Для частот колебаний  $\nu'$  и  $\nu''$ , соответствующих одному и тому же переходу электрона, имеем из (31) и (31, a)

$$\nu' = B \frac{M_0 A'}{M_0 A' + m}, \quad \nu'' = B \frac{M_0 A''}{M_0 A'' + m} \dots \dots \dots (31, b)$$

или

$$\nu' = B \frac{1}{1 + \frac{m}{M_0 A'}}, \quad \nu'' = B \left( 1 - \frac{m}{M_0 A''} \right) \dots \dots \dots (31, c)$$

Отсюда

$$\nu' - \nu'' = \nu' \left\{ 1 - \left( 1 - \frac{m}{M_0 A''} \right) \left( 1 + \frac{m}{M_0 A'} \right) \right\},$$

т.-е.

$$\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \nu' \frac{m}{M_0} \left( \frac{1}{A''} - \frac{1}{A'} \right) \dots \dots \dots (31, d)$$

Но  $m : M_0 = \frac{1}{1840}$ , так что окончательно

$$\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \frac{1}{1840} \nu' \frac{A' - A''}{A' A''} \dots \dots \dots (32)$$

Эта формула показывает, что более легкому изотопу соответствует меньшая частота, т.-е. сдвиг спектральной линии в сторону возрастающих длин волн. Но этот сдвиг чрезвычайно мал, так как даже для средних атомных весов наша формула дает для  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  величину порядка  $10^{-6}$ , так что мало надежды на ее опытную проверку. Кроме того, можно сделать веское возражение против всего вывода этой формулы. Дело в том, что исходная формула (31), строго говоря, относится только к атому с одним только электроном, т.-е. к H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup> и т. д. Для этого случая она отра-

жает движение ядра атома, вызванное движением этого электрона. Но когда в атоме находится значительное число электронов, вращающихся вокруг ядра, то движение наружного, лучеиспускающего (валентного) электрона уже не производит полного действия на ядро атома, так как это действие отчасти заслоняется движениями остальных электронов, также вызванных движением валентного электрона. Отсюда следует, что формула (32) дает лишь верхний предел величина  $\Delta\nu:\nu$ . Не удивительно, что (см. выше) нельзя было пайти разницы между спектрами иония и тория. Что же касается изотопов свинца, исследованных F. R. Merton'ом и L. Aronberg'ом (см. выше), то найденные ими разности длин волн оказались в сто раз больше тех, которые требует формула (32). Ясно, что причина этих разностей заключается не в различной массе ядер, но в различной их структуре, вызывающей неодинаковость электрических полей в окружающем пространстве.

I. C. Mc Lennan и D. C. Ainslie (1922) исследовали линию 6708 Å лития (вольтова дуга) при весьма сильной дисперсии. Оказалось, что она состоит из четырех линий, составляющих два дублета, из которых один можно приписать  $Li_6$ , другой —  $Li_7$ . Однако не удалось достоверно распределить эти линии между двумя изотопами; все же вопрос остается открытым и нельзя отрицать возможности проявления здесь изотопии лития.

Неоднократно делались попытки приписать возникновение спутников спектральных линий изотопии элементов. Однако критический разбор всех относящихся сюда работ с несомненностью доказывает, что спутники не находятся ни в какой непосредственной связи с изотопией. Это явствует, между прочим, из того, что не видно никакой связи между числом спутников и числом изотопов. Весьма важен и тот факт, что спутники отсутствуют у таких элементов, как Ne и Zn, которые несомненно представляются смесью изотопов. В гл. XII, § 3 мы изложили результаты работ А. Н. Теренина, который, при участии Е. Ф. Гросса, нашел, что, если пользоваться небольшой дисперсией, то зеленая ртутная линия в свете флуоресценции оказывается одиночной, т.-е. лишенной спутников; при сильной дисперсии она распадается на несколько линий, но строение как этой, так и других ртутных линий гораздо проще при возбуждении световыми квантами, чем при электрическом разряде. Теперь мы можем добавить, что, по мнению А. Н. Теренина, отсутствие спутников при фотолуминесценции паров ртути доказывает, что существование спутников спектральных линий не обусловлено изотопией.

А. Н. Pfund (1925) нашел, что изотопия проявляется при возникновении остаточных лучей (т. II) KCl, KBr и KJ. Однако G. Joos указал на причины, почему мысль А. Н. Pfund'a не может считаться приемлемой. В конце своего обзора по вопросу о спектрах изотопов G. Joos дает следующую сводку:

А. В полосатых спектрах влияние изотопии достоверно обнаруживается как в ротационном, так и в терме колебаний атомов. Величина этого влияния дает, в некоторых случаях, указание на источники спектров; в особен-

ности обнаруживается, что таковыми источниками, во многих случаях, являются гидриды металлов.

*В.* В линейных спектрах до сих пор найдена маленькая разница длин волн только в случае изотопов свинца, которая, однако, слишком велика, чтобы ее можно было объяснить изменением постоянной Ридберга; она указывает на влияние структуры ядра атома.

*С.* Никакой связи не существует между спутниками спектральных линий и изотопами.

**§ 6. Отделение друг от друга нерадиоактивных изотопов.** В § 4 была дана таблица, показывающая, что из 56 исследованных (до начала 1926 г.) нерадиоактивных элементов 30 оказались смешанными, т.е. состоящими из изотопов. Представило бы огромный интерес, если бы можно было эти изотопы отделить друг от друга, получить в чистом виде разновидности одного и того же элемента, всесторонне изучить их различные физические свойства и этим путем приблизиться к решению фундаментального вопроса о сущности изотопии. Можно думать, что вместе с тем получилось бы и решение одной из важнейших очередных задач современной физики — раскрытие строения атомного ядра. К сожалению, следует сказать, что наука еще весьма далека от решения задачи о разделении изотопов нерадиоактивных элементов; в дальнейшем мы будем говорить только о таких элементах, а потому не будем повторять указания на нерадиоактивность. До настоящего времени (начало 1926 г.) о разделении изотопов говорить не приходится. На очереди более скромная цель, успешное решение которой и укажет путь к решению задачи основной. Эта скромная цель может быть названа обогащением смеси изотопов или их соединений с другими элементами. Заключается она в следующем. Положим, для простейшего примера, что смешанный элемент состоит из двух изотопов, и что один грамм-атом этого элемента содержит  $X$  гр.-атомов первого и  $Y$  гр.-атомов второго изотопа. Задача заключается в том, чтобы изменить отношение  $X : Y$  при помощи каких-либо манипуляций, в результате которых получились бы две или большее число отдельных порций вещества различного относительного состава. В ряду полученных таким образом веществ мы имеем на одном конце смесь, обогащенную первым изотопом, а на другом конце вещество, обогащенное вторым. Если бы эту манипуляцию можно было повторять много раз, то мы, в конце концов, получили бы оба изотопа в более или менее чистом виде. Сказанное относится также и к химическим соединениям, напр. к  $\text{HCl}$ , которое есть смесь  $\text{HCl}_{35}$  и  $\text{HCl}_{37}$ . Манипуляции должны нам давать новые смеси, все более и более богатые, с одной стороны, веществом  $\text{HCl}_{35}$ , с другой — веществом  $\text{HCl}_{37}$ .

*М. Curie* указывает в своем обзоре (1923), что *Rayleigh* (1896) ввел (по вопросу о разделении инертных газов) величину  $r$ , которая может служить мерою достигнутого обогащения. Положим, что смешанный элемент (или соединение) содержит  $X$  и  $Y$  грамм-атомов (или грамм-молекул) первого и второго изотопа (или первого и второго соединения), и что удалось получить смесь, в которой  $X$  и  $Y$  заменены числами

$x$  и  $y$ . Допустим, что  $y > Y$ ,  $x < X$ , так что обогащение шло в сторону второй составной части смеси изотопов или изотопных соединений. В этом случае Rayleigh принимает за меру обогащения величину

$$r = \frac{y}{x} : \frac{Y}{X} = \frac{yX}{xY} \dots \dots \dots (33)$$

Очевидно  $r > 1$ . Пусть  $m_1$  и  $m_2$  атомные или молекулярные веса двух изотопов или двух изотопных соединений;  $M$  средний атомный или средний молекулярный вес смешанного элемента или соединения. Спрашивается: какое значение  $M'$  примет величина  $M$ , когда произойдет обогащение, выраженное формулой (33)? М. Curie приводит, без вывода, следующую формулу

$$M' - M = \Delta M = (m_2 - m_1) (r - 1) \frac{XY}{X + rY} \dots \dots \dots (34)$$

Эту формулу можно вывести следующим образом. Так как гр.-атом или гр.-молекула любого вещества содержит одно и то же число атомов или молекул, то ясно, что

$$\left. \begin{aligned} M &= Xm_1 + Ym_2 \\ M' &= xm_1 + ym_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (35)$$

где

$$\left. \begin{aligned} X + Y &= 1 \\ x + y &= 1 \end{aligned} \right\}, \dots \dots \dots (35, a)$$

при чем мы предположили

$$y > Y, \quad x < X \dots \dots \dots (35, b)$$

Из (35 a) следует

$$X - x = y - Y \dots \dots \dots (35, c)$$

(35) дает

$$\Delta M = M' - M = (x - X)m_1 + (y - Y)m_2$$

т.е., см. (35, c),

$$\Delta M = M' - M = (m_2 - m_1) (y - Y) \dots \dots \dots (35, d)$$

(33) и (35, c) дают

$$r = \frac{yX}{(1 - y)Y}$$

Отсюда

$$y = \frac{rY}{X + rY}$$

и

$$y - Y = \frac{rY - XY - rY^2}{X + rY} = \frac{rY(1 - Y) - XY}{X + rY}$$

Или, см. (35, a),

$$y - Y = \frac{rYX - XY}{X + rY} = (r - 1) \frac{XY}{X + rY} \dots \dots \dots (35, e)$$

Подставив это выражение в (35, d), получаем формулу (34). Обогащение сопровождается изменением  $\Delta D$  плотности  $D$  смешанного элемента

или соединения. Полагая, что молекулярный объем у изотопов или изотопных соединений один и тот же, мы, очевидно, имеем

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta M}{M}, \dots \dots \dots (36)$$

где  $\Delta M$  определяется формулой (34). Когда число изотопов или изотопных соединений больше двух, то дело усложняется, напр. для  $\text{Cl}_2$ , который представляет смесь трех молекул  $\text{Cl}^{35}_2$ ,  $\text{Cl}^{35}_2\text{Cl}^{37}$  и  $\text{Cl}^{37}_2$ . R. Mulliken и W. D. Harkins дали (1922) более общие формулы для произвольного числа изотопов.

Для разделения, вернее говоря — для обогащения, смесей изотопов было испробовано весьма большое число методов; они все основаны на таких явлениях, течение которых зависит от массы атомов или молекул вещества. Мы увидим, что добытые до сих пор результаты весьма незначительны; это значит, что не удалось получить такого обогащения, при котором величина  $r - 1$ , см. (33), достигла бы сколько-нибудь значительной величины. Обзоры всевозможных методов можно найти в различных сочинениях, напр., в статье R. Mulliken'a и W. D. Harkins'a (1922). Эти методы имеют чисто физический характер. Однако, неоднократно возбуждался вопрос о возможности применения способов химических. Так, напр., J. J. Thomson (1921) предложил воспользоваться тем, что скорость поступательного движения молекул больше у тех изотопов или изотопных соединений, масса которых меньше, что, как он полагал, может иметь влияние на скорость некоторых химических реакций. Если, напр., пропускать струю  $\text{HCl}$  над раствором щелочи, то частицы более легкие должны сильнее поглощаться, вследствие чего непоглощенный газ обогатится изотопом  $\text{HCl}^{37}$ . Однако, опыт никакого заметного результата не дал, и то же самое относится к реакциям соединения хлора с аммиаком или серебром. Заметим, что и для радиоактивных элементов до сих пор не удалось произвести хотя бы обогащения смеси двух изотопов. Dillon, Clarke и Hinchy (1922) утверждали, что им удалось произвести такое обогащение в смеси изотопов свинца. Однако, позднейшие исследования H. Brennen'a (1925), произведенные по тому же химическому методу, но с применением весьма точного способа Th. W. Richards'a определения атомных весов, показали, что никакого обогащения не получается. F. A. Lindemann (1919, 1921) дал теорию разделения изотопов химическим путем. Он приходит к результату, что принципиально такое разделение должно быть возможным. Но его формулы показывают, что возможное обогащение, достижимое химическим путем, должно быть ничтожно малым, практически равным нулю, если, во-первых, химическая постоянная (гл. XIII, § 4) выражается формулой вида  $\frac{3}{2} \lg M + \text{Const.}$ , что в действительности так и есть, см. (29) в гл. XIII, § 4; во-вторых, если существует нулевая энергия (гл. II, § 2), что весьма вероятно.

Переходим к чисто физическим способам обогащения изотопных смесей; упомянем сперва ряд способов, которые, казалось бы, позволяли надеяться на некоторый успех, но ни к каким ощутительным результатам не привели.

**I. Перекристаллизация.** Многократная, фракционная перекристаллизация дает возможность отделить друг от друга вещества, по своим свойствам мало отличающиеся друг от друга, но обладающие не вполне одинаковой растворимостью. Так, напр., растворимости азотнокислых солей лантана и неодмия отличаются друг от друга всего на 2—3 промилле. И все же достаточно 2000 кристаллизаций, чтобы эти две соли вполне отделить друг от друга. Р. L. Robinson и Н. V. A. Briscoe (1925) пытались этим же способом отделить друг от друга два изотопных соединения  $\text{NH}_4\text{Br}^{79}$  и  $\text{NH}_4\text{Br}^{81}$ . Преимущества этой соли заключаются, во-первых, в том, что в смешанной соли  $\text{NH}_4\text{Br}$  обе разновидности должны находиться в почти одинаковых количествах, так как средний атомный вес брома, 79,91, мало отличается от 80, т.е. от арифметического среднего атомных весов 79 и 81 изотопов брома. Во-вторых, остальные элементы, входящие в состав этой соли (N и H), не имеют изотопов, и их вес равен только 22% веса соли; в-третьих, атомные веса изотопов отличаются на 2,2%. Наконец, весьма важно, что определение атомного веса брома может быть сделано с весьма большою точностью. Названные ученые произвели 2700 кристаллизаций; средние атомные веса брома в крайних порциях оказались равными  $79,914 \pm 0,009$  и  $79,914 \pm 0,010$ , т.е. вполне тождественными. Добавим, что обогащение в 1% вызвало бы изменение среднего атомного веса на 0,02; несомненно, что 2700 кристаллизаций не вызвали обогащения на 1%.

**II. Центробежная сила.** Если смесь газов или жидкостей подвергнуть центробежной силе, то более тяжелые частицы сильнее удаляются от оси вращения, чем более легкие. Это значит, что вдали от оси смесь обогащается более тяжелыми, а около оси — более легкими частицами. Для газа, помещенного в трубке, которая вращается около оси, проходящей через ее середину, перпендикулярно к ее оси, можно вычислить получаемое обогащение. Пусть  $\omega$  угловая скорость вращения,  $\rho$  расстояние любого поперечного сечения трубки от оси вращения,  $v$  линейная скорость этого слоя, так что  $v = \rho\omega$ ;  $M$  средний атомный вес,  $p$  давление газа;  $\delta$  плотность газа, которая при вращении есть функция от  $\rho$ ;  $R$  газовая постоянная,  $T$  абсолютная температура. Давление  $p = RT\delta : M$ . Условие равновесия между градиентом давления и центробежной силой дает

$$\frac{d\delta}{\delta} = - \frac{Mv^2 d\rho}{RT\rho} = \frac{M\omega^2}{RT} \rho d\rho \dots \dots \dots (37)$$

Интегрируя от  $\rho = 0$  до наибольшего  $\rho = \rho_1$ , получаем

$$\lg \frac{\delta_1}{\delta_0} = - \frac{M\omega^2}{2 RT} \rho_1^2,$$

где  $\delta_1$  и  $\rho_1$  относятся к концам трубки, а  $\delta_0$  к ее середине. Полагая  $\rho_1 \omega = v_1$  (скорость концов трубки), имеем

$$\delta = \delta_0 e^{-\frac{Mv_1}{2RT}} \dots \dots \dots (37, a)$$

Пусть  $K_0$  есть отношение количеств двух изотопов около середины,  $K_1$  на конце трубки. В таком случае обогащение

$$r = \frac{K_1}{K_0} = e^{-\frac{(m_2 - m_1) v_1^2}{2RT}}, \dots \dots \dots (38)$$

где  $m_2 > m_1$ . М. Curie дала графический метод определения концентраций в середине и на концах трубки. При скорости  $v_1 = 10^3$  см в сек. и при комнатной температуре должно для неона получиться изменение среднего атомного веса, равное 0,07, а для NCl — 0,14. Равновесие должно установиться довольно быстро, но затруднение должно представить отделение двух порций газа во время вращения. Опыты не были произведены.

Для жидкой смеси изотопов вышеприведенный вывод не приложим, но формула (38) остается верной, так как ее можно вывести, прилагая статистический метод решения вопроса о распределении частиц на различных расстояниях от оси вращения. Однако, здесь встречается другое затруднение вследствие того, что перемещение более тяжелых частиц к периферии будет происходить весьма медленно; теория показывает, что для этого потребуется несколько суток. Опыты производили Joly и Poole над расплавленным обыкновенным свинцом. Однако положительных результатов они не получили.

**III. Влияние силы тяжести.** По мере поднятия над поверхностью земли должно происходить обогащение смесей изотопов, более легкой составной частью. Это относится к неону, который должен на большей высоте содержать больше Ne<sub>22</sub>, чем на земной поверхности. Гипсометрическая формула дает, аналогично (38),

$$n = \frac{K_1}{K_0} = -\frac{gh}{RT}(m_1 - m_2), \dots \dots \dots (39)$$

где  $K_1$  относится к высоте  $h$  над тем уровнем, в котором отношение изотопов равно  $K_0$ . Однако, эта формула относится к случаю отсутствия конвекции, т.-е. перемешивания, которое, благодаря ветрам, происходит до значительной высоты. Если бы не было конвекции, то на высоте 10 км неон содержал бы не 9%, но только 8% Ne<sub>22</sub>; на высоте 30 км средний атомный вес неона был бы равен 20,15 вместо 20,2. В океанах на большой глубине поваренная соль должна быть обогащена изотопным соединением NaCl<sub>37</sub>; средний атомный вес хлора, добытого из соли, взятой на глубине 10 км, должен равняться 35,6 вместо 35,46. И в этом случае перемешивание (морские течения) должно уменьшать степень обогащения. Опытных исследований не существует.

**IV. Фотохимический способ.** Merton и Hartley (1920) придумали следующий способ, который, говоря теоретически, должен дать не только обогащение, но и полное разделение изотопов хлора. В гл. XIII, § 3 мы видели, что под влиянием света на смесь хлора и водорода происходит соединение атомов, при чем образуется HCl. Процесс начинается с того, что световая кванта вызывает возбуждение атома хлора. Но для возбуждения  $Cl_{35}$  требуется другая кванта, чем для возбуждения  $Cl_{37}$ , что и подтверждается спектральными исследованиями, рассмотренными нами в § 5. Этим квантам соответствуют (на языке волновой теории) различные длины волн, которые мы обозначим через  $\lambda_{35}$  и  $\lambda_{37}$ . Если мы станем действовать на смесь хлора и водорода только лучами  $\lambda_{35}$  или только лучами  $\lambda_{37}$ , то мы должны получить чистый HCl<sub>35</sub> или чистый HCl<sub>37</sub>. Обыкновенный хлор содержит приблизительно в три раза больше  $Cl_{35}$ , чем  $Cl_{37}$ . Поэтому в нем лучи  $\lambda_{35}$  должны гораздо сильнее поглощаться, чем лучи  $\lambda_{37}$ . Пропуская лучи через хлор, мы в прошедшем пучке должны иметь только лучи  $\lambda_{37}$ , между тем как лучи  $\lambda_{35}$  окажутся поглощенными (на другие, не действующие лучи мы не обращаем внимания). Если лучи, прошедшие через хлор, затем пропустить через смесь хлора и водорода, то они будут действовать только на  $Cl_{37}$ , так что образуется чистый HCl<sub>37</sub>. Из последнего может быть получен чистый  $Cl_{37}$ , который послужит фильтром для получения чистого  $Cl_{35}$ , а этот, как более сильный фильтр, для получения чистого HCl<sub>37</sub>. Однако, опыты, произведенные в этом направлении, оказались без всякого положительного результата.

Добавим, что изложенная здесь схема не представляется убедительной. В ней не принято во внимание, что простой хлор состоит из трех родов частиц, при чем влияние света на частицы  $Cl_{35}Cl_{37}$  остается неясным; легко, однако, убедиться, что число этих частиц может составить половину всех наличных частиц, так как  $Cl_{35} : Cl_{37} = 3$ ; в этом случае  $Cl_{37}^2$  отсутствует. Вообще говоря, число  $p$  частиц  $Cl_{37}^2$  должно лежать между  $\frac{1}{2}N$  и  $\frac{3}{4}N$ , где  $N$  общее число всех частиц; число  $q$  частиц  $Cl_{37}$  находится между 0 и  $\frac{1}{4}N$ , а число  $r$  частиц  $Cl_{35}Cl_{37}$  между 0 и  $\frac{1}{2}N$ . Все это вытекает из равенств

$$p + q + r = N; \quad \frac{2p + r}{r + 2q} = 3. \quad \dots \dots \dots (40)$$

Если бы нам известно было что-нибудь о степени устойчивости трех родов частиц, а, следовательно, и о вероятности их возникновения, то числа  $p$ ,  $q$  и  $r$  могли бы быть определены по методам статистической физики. Если существование частиц  $Cl_{35}Cl_{37}$  невозможно, то наше возражение отпадает, но, как сказано, они могут составить половину всех частиц. К сказанному нельзя не добавить, что основные представления Merton'a и Hartley нелегко согласовать с той схемой образования HCl, которая представлена в гл. XIII, § 3 формулами (15, а) и (15, б).

**V. Скорость ионов при электролизе.** F. A. Lindemann (1921) указал, что скорость ионов (т. IV) при электролизе должна быть неодинаковая

для изотопов. Не останавливаясь на выводе, приведем его окончательную формулу:

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dM} = \frac{1}{2M} \frac{2M - m}{2M + m} \dots \dots \dots (41)$$

Здесь  $m$  масса молекулы растворителя,  $M$  масса иона,  $v$  скорость движения иона при электролизе. Левая часть представляет относительную величину изменения скорости иона при изменении массы последнего на единицу. Для лития, массы изотопов которого 6 и 7 в воде ( $m = 18$ ), получается разность скоростей в 1,24%; для хлора (35 и 37) разность равна 1,7%. Если электролиз происходит в желатине, то в конце столба должны собраться частицы только одного из изотопов. Влияние гидратизации, а также ассоциации молекул не принято во внимание. J. Kendall и J. F. White (1924) смогли, путем электролиза, отделить друг от друга такие ионы, подвижности которых разнятся всего только на 1%, а именно  $\text{Cl}^-$  и  $\text{J}^-$ . Ссылаясь на выводы F. A. Lindemann'a, они надеются тем же путем разделить ионы  $\text{Cl}_{35}$  и  $\text{Cl}_{37}$ ; опыты, повидимому, еще не произведены. В 1925 г. появилась обширная теоретическая и экспериментальная работа J. E. G. Pulley, которая, можно сказать, исчерпывающе разрешает весь вопрос о разделении изотопов на основании неодинаковой скорости их ионов при электролизе. Прежде всего J. E. G. Pulley развивает теорию этого явления, и притом гораздо полнее, чем F. A. Lindemann. Она вводит величину  $\epsilon$ , которую называет коэффициентом восстановления (restitution), и который может иметь все значения между 0 и 1. Окончательно получаются две различные формулы, относящиеся первая к случаю, когда  $M > m$ , вторая — когда  $M < m$  (при  $M = m$  они не дают одинаковых результатов). На основании этих формул автор вычисляет, что, в зависимости от численного значения величины  $\epsilon$ , для случая ионов хлора в воде разность скоростей изотопов должна равняться 0,3 до 0,7%, что значительно меньше числа 1,7%, которое дает F. A. Lindemann. Если допустить, что молекулы воды полимеризованы по формуле  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , так что  $m = 36$ , то разность скоростей составляет 0,5 до 1%; если предположить, что, кроме того, ионы гидратизованы ( $m = 36$ ,  $M = 35 + 36$  и  $37 + 36$ ), то разность составит 0,2 до 0,4%. Для случая магния в воде ( $m = 18$ ,  $M = 24, 25, 26$ ) разница должна составить 0,6%; если вода полимеризована ( $m = 36$ ), а ионы соединены с одной частицей  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M = 42, 43, 44$ ), то разница равна 0,4%.

Весьма тщательно произведенные опыты с ионами хлора и магния не дали ни малейших следов обогащения.

**VI. Упругий удар электронов.** F. Skaury заметил, что если через длинную трубку, содержащую смесь двух инертных газов, пропускать постоянный ток, то эти газы довольно быстро отделяются друг от друга, при чем один скопляется у анода, другой — у катода. Причину этого явления он видит в различном ионизационном потенциале двух газов. Во второй работе (1917) он указал на вторую возможную причину, а именно на неодинаковую легкость, с которой нейтральные атомы различных газов могут обра-

зовать отрицательные мол-ионы. В третьей работе (1920) он обратил внимание на роль, которую в этом явлении могут играть неупругие удары электронов (гл. IX). Нам нет надобности входить в детали этого объяснения. Нас здесь интересует только указание автора, что этим же способом можно надеяться получить разделение изотопов инертных газов. Такое разделение вряд ли произойдет, если причина явления заключается в неоднородности ионизационных потенциалов, хотя и в этом случае различная скорость диффузии положительных ионов может вызвать некоторое обогащение. Но при неупругом ударе электронов главную роль играет масса атомов, а потому разделение изотопов, или, по крайней мере, обогащение представляется вполне возможным. Опыты, по видимому, не были сделаны.

**VII. Термическая диффузия.** Enskog (1911) и Chapman (1916) показали теоретически, что если в длинной, горизонтальной трубке, концы которой находятся при различных температурах, поместить смесь двух газов, то произойдет внутренняя диффузия, в результате которой смесь на холодном конце окажется обогащенной более тяжелой составной частью, а на теплом — более легкой. Chapman и Dootson (1917) доказали правильность этого теоретического вывода на смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ ; то же подтвердили опыты Ibb's'a (1921). Chapman (1919) предложил использовать этот метод для обогащения смесей изотопов. Приведем его формулу. Пусть  $v_1$  и  $v_2$  объемы составных частей в единице объема смеси при давлении последней, так что  $v_1 + v_2 = 1$ ;  $m_1$  и  $m_2$  атомные веса этих частей, при чем  $m_2 > m_1$ ;  $T_1$  и  $T_2$  температуры на концах трубки;  $v'_1$  и  $v'_2$  объемы после диффузии. В таком случае при малой разнице  $m_2 - m_1$  достижимое обогащение приблизительно выражается формулой

$$v_1 - v'_1 = v'_2 - v_2 = \frac{17}{3} \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \frac{v_1 v_2}{9,15 - 8,25 v_1 v_2} \lg \frac{T_2}{T_1} \dots (12)$$

Chapman вычисляет отсюда величину обогащения, которое получилось бы в неоне, если бы изотопы  $\text{Ne}_{20}$  и  $\text{Ne}_{22}$  находились в нем в равных количествах, что не соответствует действительности, так как  $\text{Ne} = 20,2$ .

В этом случае  $m_1 = 20$ ,  $m_2 = 22$ ,  $v_1 = v_2 = \frac{1}{2}$ ; температуры принимаются  $T_1 = 80^\circ \text{K}$  ( $-193^\circ \text{C}$ ),  $T_2 = 800^\circ \text{K}$  ( $527^\circ \text{C}$ ). Получается

$$v_1 - v'_1 = v'_2 - v_2 = 0,022 \dots (42, a)$$

Обогащение составит  $2,2\%$ ; на холодном конце будет находиться смесь из  $51,1\%$   $\text{Ne}_{22}$  и  $48,9\%$   $\text{Ne}_{20}$ , на теплом конце отношение будет обратное. В действительности обогащение будет гораздо меньше, так как в неоне  $\text{N}_{20}$  сильно преобладает, и мы имеем  $v_1 = 9v_2$ ; поэтому обогащение составит лишь около  $1,3\%$ .

Теория предполагает, что частицы ведут себя как упругие шары. R. L. Mulliken (1922) также развивал теорию этого способа. Опыты не были произведены.

**VIII. Метод положительно заряженных частиц.** В § 3 мы познакомились с методами F. W. Aston'a и A. J. Dempster'a анализа потоков положительно заряженных атомов или молекул. Представляется весьма естественным воспользоваться этими методами для разделения смеси изотопов на составные части. В обоих методах разделение происходит так, что частицы, имеющие неодинаковые массы, движутся по различным траекториям. В методе Aston'a они попадают на различные точки фотографической бумаги, в методе Dempster'a только одна из составных частей смеси попадает через узкую щель в электрометрическую камеру, если разность потенциалов на пути частиц имеет значение, соответствующее массе этих частиц. Преимущество этого метода заключалось бы в том, что он дал бы сразу полное разделение изотопов. Aston говорит, [что при помощи его прибора можно получить в 100 сек. 0,1 куб. мм Ne<sub>20</sub> и 0,01 куб. мм Ne<sub>22</sub>; но он полагает, что улавливание газа представит весьма большие затруднения. М. Curie указывает, что положение было бы иное, если бы иметь дело с веществом, которое более легко, чем неон, сгущается, или обладает химическим сродством, или, наконец, легко абсорбируется, как, например, ртуть золотом. Она полагает, что не следует переставать надеяться на успех работ в этом направлении.

Мы рассмотрели целых восемь методов разделения изотопов или, по крайней мере, обогащения их смесей. Все эти методы представляются теоретически правильными и, казалось бы, должны дать заметные результаты. Однако, ни один из этих восьми методов не дал сколько-нибудь заметных обогащений изотопных смесей. Некоторые из них даже не были до сих пор испробованы, главным образом из-за экспериментальных трудностей, которые с ними связаны.

**§ 7. Разделение нерадиоактивных изотопов диффузией и испарением.** Обращаемся к тем двум методам, которые дали хотя и небольшие, но все же заметные результаты по отношению к обогащению смесей изотопов или изотопных соединений.

**IX. Метод диффузии.** В § 1 уже было сказано об опытах F. W. Aston'a обогащения неона путем многократной диффузии, при чем он получил две порции неона, плотности которых равнялись 20,15 и 20,28 (0=16), вместо 20,2. Результат несомненный, но, по существу, весьма незначительный; обогащение не превышает 0,4%. В § 6 была упомянута теория Rayleigh'a, касающаяся обогащения смеси двух веществ. Приложение этой теории к случаю диффузии смеси основывается на законе (т. I), гласящем, что скорость диффузии обратно пропорциональна квадратному корню из плотности газа; для случая смеси изотопов или изотопных соединений проще ввести атомные или молекулярные веса  $m_1$  и  $m_2$  вместо плотностей. Теория приводит к следующей формуле:

$$r = \sqrt{\frac{k}{v}}; \quad k = \frac{m_2 + m_1}{m_2 - m_1} \dots \dots \dots (43)$$

Здесь  $r$  есть обогащение остатка смеси после диффузии некоторой ее части;  $V$  начальный объем,  $v$  окончательный объем после диффузии. Для неона  $k = 21$ , для  $\text{HCl}$   $k = 37$ . Отсюда следует, что обогащение должно идти чрезвычайно медленно, и что требуется огромная работа, чтобы достичь сколько-нибудь заметных результатов. Укажем сперва на две работы, которые не относятся к  $\text{Cl}_2$  или  $\text{HCl}$ . О. Stern и М. Vollmer (1919) исследовали водород, пытаясь найти объяснение отступления его атомного веса. Они пропускали несколько сот литров водорода через пористую, глиняную трубку, окруженную водяными парами, которые, диффундируя во внутрь трубки, перемешивали не прошедший газ и тем препятствовали обогащению газа более тяжелой составной частью у самой внутренней поверхности трубки, что, очевидно, препятствовало бы дальнейшему обогащению. Предварительные опыты со смесью  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  дали хорошие результаты. При опытах с чистым водородом они сжигали прошедший через трубку газ и определяли плотность образовавшейся воды. Она не отличалась от нормальной плотности воды на  $6 \cdot 10^{-5}$  процента, между тем как разность должна была бы равняться  $4,2 \cdot 10^{-2}$  процента, если бы водород представлял смесь двух изотопов. Такой же отрицательный результат дали опыты с кислородом. Видоизменение метода диффузии для разделения смесей предложил G. Herz (1922); но так как этот метод не был применен для разделения изотопов, мы на нем не останавливаемся. Е. Kohlweiler (1920) пропускал пары воды через ряд пористых пластинок; он пришел к результату, что иод (126,92) состоит из трех изотопов, что противоречит опытам Aston'a (см. § 4), нашедшего только одно вещество с атомным весом 127. Однако, несколько позже, Е. Kohlweiler (1922) произвел тщательную работу над диффузией паров вода через 131 пористую пластинку, при чем он исследовал различные порции прошедшего газа. Для обыкновенного иода он нашел средний атомный вес, как среднее из 17 определений, равным 126,93 с наибольшими отклонениями  $+0,073\%$  и  $-0,079\%$ , что хорошо согласуется с принятым числом 126,92. Для начальной фракции (наиболее легкой) Е. Kohlweiler нашел при диффузии, как среднее из 7 определений, атомный вес 126,07, для последних порций (14 определений), как среднее, 127,18, а для двух крайних, в среднем, 127,73. Отсюда можно заключить, что обыкновенный иод содержит, кроме изотопа 127, по крайней мере еще один более легкий и один более тяжелый.

Переходим к замечательным работам W. D. Harkins'a и его сотрудников (А. Hayes, Broekers, Т. Н. Liggett) над диффузией  $\text{HCl}$ . Первые опыты он начал еще в 1916 г. Метод его состоял в следующем: газообразный  $\text{HCl}$ , выделенный из раствора и тщательно просушенный, последовательно проходит через стенки пяти пористых трубок, после чего он увлекается током воздуха. Он затем служит для приготовления  $\text{NaCl}$ , который тщательно очищается; затем определяется атомный вес входящего в него хлора. В 1920 г. Harkins сообщил, что через его прибор прошли 19000 литров  $\text{HCl}$ , а в 1921 г. он опубликовал цифровые данные, из которых следует, что он получил атомный вес хлора 35,515, т.е. изменение

атомного веса на величину 0,055. Это изменение найдено в 5 гр хлора, много раз прошедших через пористые трубки. Далее, W. D. Harkins определял изменение атомного веса хлора по плотности растворов HCl в воде. В 1922 г. он получил 9 гр хлора с атомным весом 35,498 и 90 гр с атомным весом 35,494. Кроме того, он получил по несколько килограммов хлора, атомный вес которого был заметно больше и меньше нормального 35,460. В той же статье 1922 г. W. D. Harkins приводит интересную табличку, вычисленную на основании теории Rayleigh'a. Она показывает, какого можно достигнуть повышения среднего атомного веса хлора в HCl, или неона, если подвергнуть обработке  $n$  гр вещества, при чем получится 1 гр вещества с измененным атомным весом.

$n$ гр =	...	10 гр	10 <sup>2</sup> гр	10 <sup>3</sup> гр	10 <sup>4</sup> гр	10 <sup>5</sup> гр	10 <sup>6</sup> гр	10 <sup>7</sup> гр
1 гр HCl	...	0,021	0,044	0,067	0,091	0,116	0,142	0,169
1 гр Ne	...	0,020	0,042	0,065	0,091	0,120	0,151	0,182

Например, надо обработать 10<sup>4</sup> гр неона, чтобы получить 1 гр Ne, средний атомный вес которого на 0,091 больше нормального числа 20,20. В 1924 г. W. D. Harkins дал обзор работ, произведенных им и его сотрудниками.

Кроме диффузии, применялась также эффузия (т. I), т.-е. проникновение газа через малые отверстия, для разделения изотопов. Такой опыт произвели Brönsted и Nevesy над ртутью; он описан в многократно упомянутом нами обзоре M. Curie (1923). Устройство их прибора следующее. В стеклянном шаре испаряется ртуть. С верхней части шара идет широкая горизонтальная трубка, от которой сперва идет первая вертикальная трубка вниз; ее нижний конец запаян и погружен в охлаждающую смесь. Начало этой трубки закрыто платиновой пластинкой, в которой имеется 1000 отверстий диаметром в 0,15 мм. Далее горизонтальная трубка изгибается вниз, образуя вторую вертикальную трубку, нижний конец которой также запаян и погружен в ту же охлаждающую смесь. Более легкие изотопы ртути должны в сравнительно большем количестве проходить через малые отверстия, чем более тяжелые, если только средняя длина пути (т. I) частиц была велика сравнительно с размерами отверстий; поэтому давление паров должно быть весьма небольшим. Плотность ртути, собравшейся в первой вертикальной трубке, измерялась с точностью до  $1 - 2 \cdot 10^{-6}$ ; она оказалась немного меньше нормальной плотности ртути; относительное уменьшение плотности, равное  $13 \cdot 10^{-6}$ , близко к тому, которое дает теория.

**Х. Испарение** (перегонка). Если жидкая смесь двух изотопов испаряется, то, в виду одинаковой упругости пара обоих изотопов, состав пара должен быть такой же, как состав жидкости. При этом более легкие частицы  $m_1$  вылетают из жидкости с большею скоростью  $v_1$ , чем частицы более тяжелые  $m_2$ , скорость которых  $v_2$ ; мы имеем

$$v_1 = v_2 \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \dots \dots \dots (44)$$

С другой стороны, частицы  $m_1$  с большою скоростью попадают из пара в жидкость; большей скорости испарения соответствует и большая скорость конденсации. Чтобы получить обогащение жидкости, необходимо сделать весь процесс необратимым, не допуская достижения равновесия, т.е. насыщения паров. Для этого необходимо удалять выделяющиеся из жидкости пары, заставляя их немедленно переходить в жидкое или твердое состояние. При этом необходимо, чтобы частицы на своем пути от поверхности испарения до места сгущения не сталкивались с другими частицами, что могло бы отбросить их обратно в жидкость; испарение должно происходить в пустоте. Наконец, испарение должно происходить настолько медленно, чтобы не могло образоваться обогащения поверхностного слоя жидкости более тяжелыми частицами, т.е. чтобы вследствие внутренней диффузии вся жидкость могла оставаться вполне однородной. Из опытов Groh и Nevesy (1920) над диффузией свинца в ртути можно заключить, что среднее перемещение атома в жидкой ртути равно  $5 \cdot 10^{-3}$  см в сек. Отсюда следует, что через 1 кв. см поверхности должны испаряться не более  $5 \cdot 10^{-3}$  куб. см ртути в одну секунду, чтобы состав поверхностного слоя не подвергался изменениям. Опыты по описанной схеме производили впервые J. N. Grösted и G. Nevesy (1920) над ртутью. Их прибор изображен на рис. 21. Шар  $H$ , содержащий ртуть, находится в сосуде  $C$  с маслом, которое нагревается до  $40^\circ - 60^\circ$ ; шар  $A$  содержит жидкий воздух, вследствие чего пары ртути на ее наружной поверхности осаждаются и затвердевают. Трубка  $B$  ведет к насосу, выкачивающему воздух из сосуда  $H$ ; расстояние между поверхностью ртути в  $H$  и поверхностью шара  $A$  равно нескольким миллиметрам. Когда на  $A$  образовался слой твердой ртути, вытягивают всю жидкую ртуть из  $H$  по пути  $HDG$ ; затем удаляют жидкий воздух, вследствие чего перегнанная ртуть плавится и тем же путем извлекается из прибора. Этот процесс повторяется много раз со свежими порциями ртути, пока не прошли через прибор несколько литров ртути. Таким образом получают два количества ртути, из которых первое должно быть обогащено более тяжелыми, второе — более легкими изотопами ртути. Затем вся эта манипуляция повторялась много раз с первой ртутью, которая должна была все более обогащаться более тяжелыми изотопами. Далее, и вторая, перегнанная, ртуть подвергалась многократным перегонкам, вследствие чего должно было происходить дальнейшее ее обогащение более легкими изотопами. После каждой перегонки определялись плотности полученных двух жидкостей. На следующей табличке показаны результаты, а именно плотности двух жидкостей после различного числа перегонки,

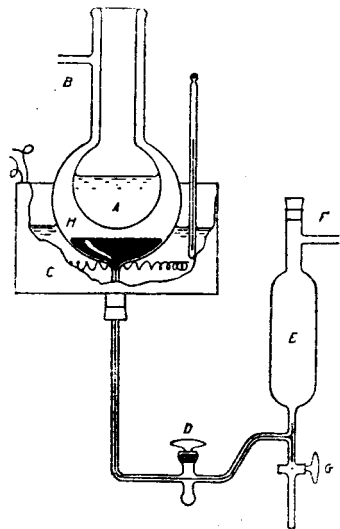


Рис. 21.

при чем плотность исходного материала принята равной единице. Первые два столбца относятся к ртути, остававшейся в сосуде **H**; последние два столбца — к ртути перегнанной. Числа в первом и третьем столбцах обозначают число перегонок.

2	1,000016	2	0,999953
4	1,000024	3	0,999933
12	1,000079	4	0,999911
14	1,000134	5	0,999881
18	1,000230	14	0,99974

Согласно ожиданию, плотность остающейся ртути постоянно возрастает, плотность перегоняемой — убывает. Максимальное достигнутое изменение плотности составляет около  $\frac{1}{4}$  промилле; разность плотностей последних порций равна 0,05%. **W. Jaeger** и **H. v. Steinwehr** (1921) получили от **Nevesy** две пробы ртути, плотности которых отличались на 0,03%. Их измерения подтвердили существование такой разности плотностей. Кроме того, они сравнили электропроводности двух присланных образцов, при чем, в пределах погрешностей наблюдений, не обнаружилось разности. Подобную же работу со ртутью произвели **T. H. Laby** и **W. Merham** (1922), перегоняя ртуть в очень высоком вакууме. Первая порция перегнанной ртути имела меньшую плотность, чем последняя; разность оказалось равной 0,000044 при возможной ошибке в несколько единиц 7-го десятичного знака. Авторы указывают, что еще в 1883 г. **Marck**, работая в Международном Бюро Мер и Весов, нашел, что плотность ртути несколько зависит от способа ее перегонки, и что еще раньше **H. Wild** (1873) нашел тот же результат. Тем же вопросом занимались **W. D. Harkins** и **R. S. Mulliken**, начиная с 1921 г. Между прочим они в ряде статей подробно разобрали теорию обогащения, которое может быть получено путем испарения жидкой смеси изотопов, а также и иными способами. Далее, они производили опыты по методу **Brönsted'a** и **Nevesy**, при чем они достигли разности 0,027 между атомными весами крайних порций обработанной ртути, что соответствует изменению плотности в  $130 \cdot 10^{-6}$ . Описание нового прибора можно найти в статьях **W. D. Harkins'a** и **S. L. Madorsky** (1923); он состоит из стали (прибор, которым пользовались **Harkins** и **Mulliken**, был из стекла), охлаждение производилось водой при 0°. Из 2,6 кг ртути было, после 270 часов работы, получено 3,8 гр. с атомным весом 200,652 и 4,4 гр. с атомным весом 200,556. **R. S. Mulliken** (1923) указывает, что в его приборе, в котором перегонка соединена с диффузией через фильтровальную бумагу, потребовалось бы один год непрерывной работы, чтобы получить из 50 куб. см ртути образцы, атомные веса которых отличались бы на 0,3 единицы.

**I. N. Brönsted** и **G. Nevesy** производили также опыты с **HCl**, при чем прибор имел устройство, показанное на рис. 21. В сосуде **II** помещался раствор **HCl**, охлажденный до — 50°; он весьма медленно испарялся, так что на шаре **A** осаждалась смесь **H<sub>2</sub>O** и **HCl**. При испарении одного литра 8,6-нормального раствора получились по 100 куб. см более легкого

и более тяжелого HCl. Двумя способами определенная разность средних атомных весов хлора оказалась равной 0,024.

А. С. Egerton (1922), пользуясь тем же принципом, перегонял чистый цинк в высоком вакууме ( $Zn = 65\ 38$ , изотопы 64 — 66 — 68 — 70). Плотность перегнанного цинка оказалась равной 0,99971, а оставшегося 1,00026, если первоначальную плотность принять равной единице.

Мы, кажется, исчерпали в последних двух параграфах все, что было до сих пор (начало 1926 г.) сделано для «разделения» изотопов нерадиоактивных элементов, вернее говоря — для обогащения смесей изотопов или изотопных соединений. Мы рассмотрели 10 способов, из которых только два последних несомненно дали некоторое, хотя и весьма незначительное обогащение, несмотря на огромную затраченную работу. О разделении изотопов пока не может быть речи. Можно сказать, что немногие полученные результаты имеют значение только как новые доказательства существования изотопов. Для фактического разделения изотопов нерадиоактивных элементов потребуются совершенно новый способ, который, может-быть, будет построен на основании открытия какого-либо нового физического явления.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

- F. W. Aston.* Isotopes, Arnold, London 1922; русск. перевод. Ф. В. Астон «Изотопы». Гос. изд. 1923; немецк. перевод, HizeL, Leipzig, 1923.
- A. Damiens.* Les Isotopes. Paris, 1923.
- H. Kamerlingh Onnes* и *W. Tuyn.* Leiden, Communic. № 160, 1922; Versl. Akad. и Wetensch, Amsterd. 31, p. 475, 1922.
- К. Фаянс.* Радиоактивность и новейшее развитие учения о химических элементах, перевод С. Поляка, изд. «Слово». 1922.
- К. Fajans.* Radioaktivität. Sammlung Vieweg, Heft 45; 4-е изд. Braunschweig, 1922.
- A. S. Russell* и *Rossi.* Proc. R. Soc. 77, p. 478, 1912.
- Neiburger.* Nature 108, p. 180, 1921.
- F. Soddy* (гермин «изотопы»), The Chemistry of the Radio-Elements, Part II, London 1913.
- A. S. Russell* (зак. смещения). Chem. News. 107, p. 49, 1913.
- К. Fajans* (зак. смещения). Phys. Ztschr. 1913, p. 131, 136; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 46, p. 422, 1913; Verh. d. D. phys. Ges. 1913, p. 240.
- F. Soddy* (зак. смещения). Chem. News. 107, p. 97, 1913; Jahrb. d. Radioakt. 10, p. 188, 1913.

### К § 2.

- W. Crookes.* Nature 34, p. 423, 1886; Journ. chem. Soc. 53, p. 487, 1888; 55, p. 255, 284, 1889; Ztschr. f. anorg. Chem. 18, p. 72, 1898.
- А. Бутлеров.* Ж. Русск. Физ. Хим. О., Хим. отд. 1882, p. 208; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 15, p. 1559, 1882; Bull. soc. chim. 39, p. 263, 1883.
- P. Schützenberger.* Chem. News. 45, p. 50, 1882; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 15, p. 958, 1882; Bull. soc. chim. 39, p. 258, 1883.
- D. Strömholm* и *T. Sverdberg.* Ztschr. f. anorg. Chem. 61, p. 338, 1909; 63, p. 197, 1909.

*M-me Pierre (Marie) Curie.* Journ. de phys. (6) 4, p. 381—412, 1923.

*Дискуссия* (Discussion on Isotopes), Proc. R. Soc. London 99, p. 87—104, 1921.

*F. W. Aston* и *R. H. Fowler.* Phil. Mag (6) 43, p. 514, 1922.

*F. W. Aston.* Большое число сообщений в Nature, начиная от 1918 г. и до настоящего времени. Phil. Mag. 38, p. 707, 1919; 39, p. 449, 611, 1920; 40, p. 628, 1920; 42, p. 140, 385, 436, 1920; 45, p. 934, 1923; 47, p. 385, 1924; 49, p. 1191, 1925; Proc. Camb. Phil. Soc. 19, p. 317, 1919.

*A. J. Dempster.* Phys. Rev. (2) 11, p. 316, 1918; 17, p. 427, 1921; 18, p. 415, 1921; 19, p. 271, 431, 1922; 20, p. 631, 1922; 21, p. 209, 1923; Science, 10 дек. 1920; 15 апрель 1921; Proc. Nat. Acad. of. Sc. 7, p. 45, 1921; Nature 112, p. 7, 1923.

К § 3.

*C. Wendt* и *Landauer.* J. Amer. Chem. Soc. 42, p. 930, 1920.

*F. W. Aston.* Nature 116, p. 208, № 2910 от 8 августа 1925 г.; p. 902, № 2929 от 19 декабря 1925 г.

*A. J. Dempster.* См. к § 2.

К § 4.

*K. Mecke.* Naturwiss. 1923, p. 888.

*Irène Curie.* C. R. 172, p. 1025, 1921.

*G. P. Baxter* и *L. W. Parsons.* J. Am. Chem. Soc. 43, p. 507, 1921.

*G. P. Baxter* и *F. A. Hilton jun.* t. Am. Chem. Soc. 45, p. 694, 1923.

*G. P. Baxter, Thorraldson* и *Hoover.* Ztschr. f. anorg. Chem. 70, p. 348, 1911; 80, p. 201, 1912.

*A. D. Monro.* Journ. Chem. Soc. 121, p. 986, 1922.

*F. M. Jüger* и *D. W. Dykstra.* Ztschr. f. anorg. Chem. 143, p. 233, 1925; см. также Naturwiss. 1925, p. 728 (статья *J. Koppel'a*).

*A. S. Russell.* Phil. Mag. (6) 47, p. 1121, 1924; 48, p. 365, 1924.

К § 5.

*G. Joos.* Naturwiss. 1925, p. 357.

*F. R. Merton.* Proc. R. Soc. Lond. 91, p. 198, 1915; 96, p. 388, 1920; 99, p. 87, 1921; 100, p. 84, 1921; Nature 104, p. 93, 406, 1919.

*L. Aronberg.* Astrophys. J. 27, p. 96, 1918; Proc. Nat. Acad. Sc. 3, p. 710, 1917.

*Harkins* и *L. Aronberg.* J. Amer. Chem. Soc. 42, p. 1328, 1920.

*A. Kratzer.* Ztschr. f. Phys. 3, p. 289, 460, 1920.

*A. Haas.* Ztschr. f. Phys. 4, p. 68, 1921.

*F. W. Loomis.* Astrophys. Journ. 52, p. 248, 1920; Nature 1920, p. 179 (7 октября).

*L. Grebe* и *H. Koenen.* Phys. Ztschr. 1921, p. 546.

*R. S. Mulliken.* Nature 113, p. 423, 489, 820, 1924; Phys. Rev. (2) 23, p. 554, 768, 1924; 25, p. 119, 239, 887, 1925; 26, p. 1, 1925; Nature 116, p. 14, 1925.

*W. Jevons.* Proc. R. Soc. 89, p. 187, 1913; 91, p. 120, 1915.

*R. Frerichs.* Ztschr. f. Phys. 20, p. 170, 1923.

*E. Bengtsson.* Ztschr. f. Phys. 20, p. 229, 1923.

*R. Mecke* и *R. Frerichs.* Naturwiss. 1924, p. 812.

*H. Nagaoka.* Jap. Journ. of Phys. 2, p. 121, 167, 1924; Nature 113, p. 459, 532, 1924.

*J. C. Mc Lennan* и *D. C. Ainslie.* Proc. R. Soc. Lond. 101, p. 342, 1922.

*A. H. Pfund.* Proc. Nat. Acad. of Amer. 11, p. 53, 1925.

К § 6.

*R. Mulliken* и *W. D. Harkins.* Journ. Amer. Chem. Soc. 44, p. 37, 1922 (обзор методов р.).

*Rayleigh.* Phil. Mag. (5) 42, p. 493, 1896.

*Dillon, Clarke* и *Hinchy.* Proc. R. Soc. Dublin 17, p. 53, 1922.

*H. Brennen.* C. R. 180, p. 282, 1925.

*J. J. Thomson.* См. § 2, Дискуссия, p. 88, 1921.

*F. A. Lindemann.* См. § 2, Дискуссия, p. 102, 1921; *Phil. Mag.* 37, p. 523, 1919; 38, p. 173, 1919.

*P. L. Robinson* и *H. V. A. Briscoe.* *Journ. Chem. Soc. London* 127, p. 138, 1925.

*Joly* и *Poole.* *Phil. Mag.* (5) 39, p. 372, 1920.

*Merton* и *Hartley.* *Nature* 105, p. 104, 1920.

*F. A. Lindemann* (скорость ионов). См. § 2, Дискуссия, p. 102.

*J. Kendall* и *J. F. White.* *Proc. Nat. Acad. Amer.* 10, p. 458, 1924.

*J. E. G. Pulley.* *Phil. Mag.* (6) 49, p. 889, 1925.

*F. Skaupy.* *Ztschr. f. Phys.* 2, p. 213, 1920; *Verh. d. D. phys. Ges.* 1916, p. 230, 1917, p. 264.

*Chapman.* *Phil. Trans. London* 217, p. 115, 1916; *Phil. Mag.* (6) 34, p. 146, 1917; 38, p. 182, 1919.

*Enskog.* *Phys. Ztschr.* 1911, p. 538; *Annal. d. Phys.* (4) 38, p. 750, 1912.

*Chapman* и *Dootson.* *Phil. Mag.* (4) 34, p. 248, 1917.

*Ilbs.* *Proc. R. Soc. London* 99, p. 385, 1921.

*R. S. Mulliken.* *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44, p. 1033, 1922.

#### К § 7.

##### I. Диффузия.

*G. Hertz.* *Phys. Ztschr.* 1922, p. 433.

*O. Stern* и *M. Volmer.* *Annal. d. Phys.* (4) 59, p. 225, 1919.

*E. Kohlweiler.* *Ztschr. f. phys. Chem.* 95, p. 95, 1920; 101, p. 218, 1922.

*W. D. Harkins.* *J. Amer. Chem. Soc.* Февр. 1916; 42, p. 1328; 1920; 43, p. 1803, 1921. *Phys. Rev.* (2) 15, p. 74, 1920; 19, p. 403, 1922; *Nature* 108, p. 209, 1921; *Journ. phys. chem.* 28, p. 74, 1924.

*Groh* и *G. v. Hevesy.* *Annal. d. Phys.* (4) 63, p. 92, 1920.

*J. N. Brönsted* и *G. Hevesy.* (Hg) *Nature* 106, p. 144, 1920; 107, p. 619, 1921; *Ztschr. f. phys. Chem.* 99, p. 189, 1921; *Phil. Mag.* 43, p. 31, 1922.

*W. Jaeger* и *H. Steinwehr.* *Ztschr. f. Phys.* 7, p. 111, 1921.

*Th. Laby* и *W. Mepham.* *Nature* 109, p. 206, 1922.

*R. S. Mulliken* и *W. D. Harkins.* *Phys. Rev.* (2) 17, p. 386, 1921; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44, p. 37, 1922; *Nature* 108, p. 146, 1921.

*R. S. Mulliken.* *Journ. Amer. Chem. Soc.* 44, p. 2387, 1922.

*W. D. Harkins* и *S. L. Madorsky.* *Nature* 111, p. 148, 1923; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 45, p. 591, 1923; *Phys. Rev.* (2) 21, p. 385, 1923.

*R. S. Mulliken.* *Journ. Amer. Chem. Soc.* 45, p. 1592, 1923.

*J. N. Brönsted* и *G. Hevesy* (Cl). *Nature* 107, p. 619, 1921.

*A. C. Egerton.* *Nature* 110, p. 773, 1922.

*A. C. Egerton* и *W. B. Lee.* *Proc. R. Soc. Lond.* 103, p. 499, 1923.

## ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ.

### Сверхпроводники.

**§ 1. Открытие сверхпроводников.** В т. III, гл. XI, § 6 был посвящен вопросу о сгущении газов. Мы видели, что все известные газы оказались переведенными в жидкое состояние после того, как Н. Kamerlingh-Onnes, 10 июля 1908 г., впервые получил жидкий гелий. Напомним, что критическая температура гелия находится при  $5^{\circ}\text{K}$ , т.-е. при  $-268^{\circ}\text{C}$ , а точка кипения при атмосферном давлении около  $4^{\circ}\text{K}$  ( $-269^{\circ}\text{C}$ ), при давлении в 3 мм Hg она равна  $1,6^{\circ}\text{K}$  ( $-271,5^{\circ}$ ), считая, что абсолютный нуль температуры находится при  $-273,1^{\circ}\text{C}$ . Все газы удалось перевести и в твердое состояние, за исключением гелия, который, как мы увидим, даже при  $0,9^{\circ}\text{K}$  ( $-272,2^{\circ}\text{C}$ ) остается жидким.

В т. III было мало сказано о лаборатории низких температур, или криогенном институте Н. Kamerlingh-Onnes'a в Лейдене (Голландия). Этот грандиозный по своим размерам и по своим работам институт был, до недавнего времени, единственным в мире. Здесь Н. Kamerlingh-Onnes и его многочисленные ученики произвели огромное число замечательнейших исследований и создали новую физику самых низких температур, лежащих ниже  $5^{\circ}\text{K}$ , т.-е. ближайших к температуре абсолютного нуля. Такие работы стали возможны после того, как удалось получить жидкий гелий в больших количествах. Результаты работ, произведенных в криогенном институте, печатаются в особом журнале «Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden» (цитируется кратко «Commun. Leiden»), выходящем отдельными номерами; до начала 1926 г. вышли номера до № 175, при чем, однако, №№ 158, 173 и 174 еще не появились. Кроме того, выходит «Supplement»; из них последний № 53. Когда в одном номере находятся несколько статей, то они обозначены буквами а, b, с и т. д. В 1924 г. Kamerlingh-Onnes, достигнув «предельного возраста», перестал быть директором созданного им института, и его место заняли его ученики W. H. Keesom и W. J. De Haas. «Communications» и «Supplement» стали выходить под редакцией этих двух ученых. Описание института дал впервые Kamerlingh-Onnes (Suppl. № 35, 1913), а затем С. А. Crommelin (Suppl. № 45, 1922, а также Transact. of the

Faraday Soc. Vol. 18 № 53, p. 175, 1922). Повидимому, более подробное описание должно появиться в Commun. № 158.

Н. Kamerlingh-Onnes скончался в феврале 1926 г.

До 1923 г. криогенный институт в Лейдене был единственным в мире. Теперь в Северной Америке (Торонто, Канада) также устроен криогенный институт; его работам способствуют богатые источники гелия, найденные около Calgary, в Канаде, и в различных местах Северо-Амер. Штатов. Директором института в Торонто состоит М. С. Lennan, которому в 1923 г. впервые удалось получить жидкий гелий вне Лейдена. Затем в 1925 г. W. Meissner получил жидкий гелий в Берлине (Phys.-Techn. Reichsanstalt). Достать гелий из Сев. Америки ему не удалось (вывоз запрещен, и только Kamerlingh-Onnes получил большие количества в виде подарка). Общество Linde, добывающее кислород из воздуха, получает в виде остатка смесь неона и гелия, из которой пришлось добывать чистый гелий.

Выше было сказано, что в лейденском институте создана новая физика температур, близких к абсолютному нулю. Нет возможности перечислить все те вопросы, взятые из всевозможных отделов физики, к которым относятся работы института, напечатанные в «Commun.» и в «Supplem.». Главнейшие из них следующие: изучение уравнений состояния различных газов, магнитные свойства веществ, электропроводность (эти три направления работ можно назвать главными), явление Hall'a (т. V), влияние магнитного поля на электропроводность, термоэлектрические явления, магнитооптические явления, флуоресценция, внутреннее трение в сгущенных и несгущенных газах, теплоемкость, теплопроводность, радиоактивные явления, магнитное двойное преломление, рассеяние рентгеновых лучей и т. д. В этой главе мы остановимся только на одном из всех этих направлений, а именно на исследованиях электропроводности при гелиевых температурах (ниже  $5^{\circ}\text{K}$ ), приведших к замечательному открытию сверх-проводимости. Только в конце главы мы рассмотрим еще вопрос о плотности жидкого гелия при наиболее низких температурах. Отметим сперва, что наиболее низкая температура, которая до сих пор достигнута, находится несколько ниже  $0,9^{\circ}\text{K}$ . Описание метода можно найти в статье Kamerlingh-Onnes'a 1922 г. Ограничиваемся указанием, что в весьма сложно устроенном приборе пары жидкого гелия подвергались весьма интенсивному выкачиванию, вследствие чего гелий кипел под давлением в  $0,013\text{ мм}$ . Температуру, соответствующую этому давлению, определял Kamerlingh-Onnes экстраполяцией кривой упругости паров гелия, при чем он пользовался соответствующими кривыми для  $\text{H}_2$ , Ne, Ar, Hg и эфира, начертанными в шкалах приведенных температур и давлений. Таким способом получилась температура  $0,82^{\circ}\text{K}$ ; однако, в виду не очень большой точности такого способа, Kamerlingh-Onnes предпочитает считать температуру жидкого гелия под давлением  $0,013\text{ мм}$  «несколько ниже  $0,9^{\circ}\text{K}$ ». При этой температуре гелий несомненно оставался жидким.

По вопросу о сверхпроводниках составили обзоры J. Clay (1911, 1915, 1922), Н. Crommelin (1920) и Kamerlingh-Onnes

(1924). До 1908 г. электропроводность различных веществ измерялась сперва до температуры жидкого воздуха, а затем и жидкого водорода. Достигнув сгущения гелия, Kamerlingh-Onnes приступил к исследованию электропроводности при температурах ниже  $5^{\circ}\text{K}$ . Первые измерения (1911, Comm. № 119) были произведены с проволокой из чистой платины, 0,1 мм толщины. Результаты этих измерений оказались весьма неожиданными. Они показаны в следующей табличке, в которой помещены также числа, относящиеся к  $0^{\circ}\text{C}$  и двум температурам жидкого водорода; в последнем столбце даны отношения сопротивления  $W_t$  при указанной абсолютной температуре к сопротивлению  $W_0$  при  $0^{\circ}\text{C}$ .

Абсолютная температура.	$\frac{W_t}{W_0}$	
273,09 К ( $0^{\circ}\text{C}$ )	1	}
20,2	0,0171	
14,2	0,0135	
4,3	0,0119	
2,3	0,0119	
1,5	0,0119	
. . . . .		
. . . . .		
. . . . .		
. . . . .		

Оказалось, что сопротивление Pt мало увеличивается при переходе от  $14,2^{\circ}\text{K}$  до  $4,3^{\circ}\text{K}$ , и при дальнейшем понижении температуры остается совершенно постоянным. Это совершенно не соответствовало тому, что ожидалось в то время: Lord Kelvin (1902), исходя из представления о свободных электронах, пришел к заключению, что при приближении к абс. нулю подвижность электронов должна прекратиться, а электрическое сопротивление делаться бесконечно большим. Сам Kamerlingh-Onnes говорил о конденсации или «примерзании» электронов. Опыты с Pt указали, что об ожидавшейся поворотной точке и бесконечном возрастании сопротивления не может быть и речи. Тогда же К.-Оннес высказал мысль, что остаточное сопротивление есть следствие неполной чистоты металла и что сопротивление вполне чистых металлов должно, при приближении к абс. нулю, стремиться не к бесконечности, но к нулю. Графическое экстраполирование результатов, которые ранее были получены для проволоки из золота (1907, Comm. 99 с), а также позднейшие непосредственные опыты с проволоками из Au, погруженными в жидкий гелий (1911, Comm. № 120, b) показали, что остаточное сопротивление убывает с количеством примесей. Так как весьма трудно получить проволоки из вполне чистых металлов, Кам.-Оннес обратился к исследованию ртути, которую легко иметь в чистом виде. Весьма большие затруднения представляло получение твердой ртутной проволоки внутри длинной, зигзагообразной стеклянной трубки. Дело в том, что при охлаждении затвердевшей ртути, вследствие уменьшения объема, происходят разрывы внутри столбика. Следующим образом удалось избежать этих разрывов. В верхние концы вертикальных зигзагов были впаяны небольшие резервуары со ртутью; трубки охлаждались медленно снизу вверх, при чем эти резервуары отдавали ртуть, так что разрыва не происходило. После многих неудачных попыток удалось получить

твердый ртутный столбик; сопротивление ртути при  $0^\circ\text{C}$  равнялось  $172,7$  ома. Первая заметка о результатах этих опытов появилась в *Comm.* № 120, b, несколько подробнее в № 122, b, описание прибора (криостата) в № 123 и подробное изложение в № 124, c; все 4 работы относятся к 1911 г. Поразительный результат заключается в следующих двух фактах: 1. Сопротивление чистой ртути делается при гелиевых температурах неизмеримо малым. Для такого состояния вещества Кам.-Оппенсвелл ввел термин «сверхпроводимость», вещество делается «сверхпроводником». 2. Сверхпроводимость достигается при  $4,2^\circ\text{K}$  внезапным скачком от легко измеримой величины до неизмеримо малой. Эту температуру мы назовем «температурой

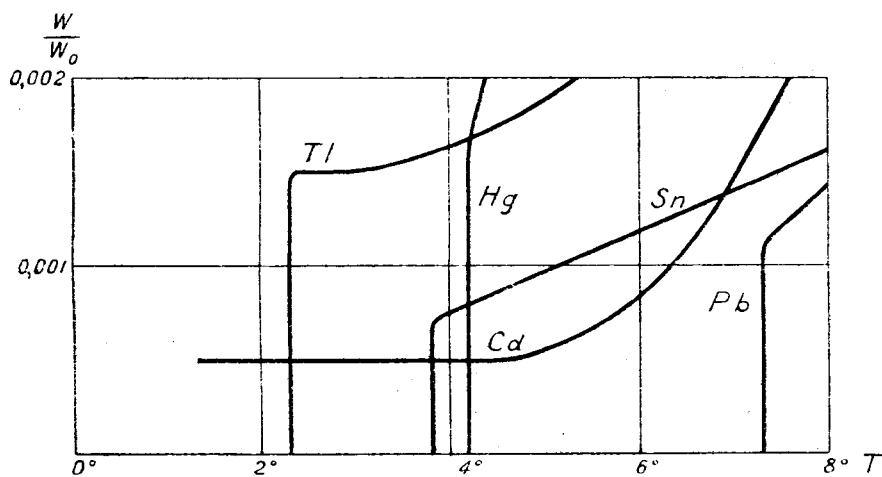


Рис. 22.

скачка». Ниже этой температуры не оказалось возможным измерить сопротивление  $W$ ; при  $2,45^\circ\text{K}$  оно было, во всяком случае, меньше  $2 \cdot 10^{-10}$  сопротивления  $W_0$  при  $0^\circ$ . На рис. 22, к которому мы еще возвратимся, показана для Hg кривая зависимости величины  $W:W_0$  от абсолютной температуры; мы видим, что несколько выше  $4,2^\circ$  величина  $W:W_0$  равна  $0,0016$ , а несколько ниже она делается ничтожно малой.

Дальнейшие исследования изложены, прежде всего, в *Comm.* № 133, a, b, c, 1913 г. Здесь мы узнаем о третьем, не менее замечательном открытии, которое заключается в следующем. Если постепенно увеличивать силу тока, проходящего через сверхпроводник, то оказалось, что для всякой проволоки при всякой температуре существует определенная предельная сила тока, выше которой внезапно появляется нагревание проволоки и вещество перестает быть сверхпроводником. Ниже этого предела никакого нагревания не происходило, и разность потенциалов на концах ртутной проволоки оставалась неизмеримо малой. В некоторых случаях можно было пропускать через проволоку ток в 1200 амперов на кв. миллиметр поперечного сечения без выде-

ления в ней теплоты. Проволока имела поперечное сечение в  $0,005 \text{ мм}^2$ , так что этот ток равнялся 6 амперам! И здесь мы имеем дело с каким-то скачком, причина которого пока еще не выяснена. Можно допустить существование обыкновенного, хотя и весьма малого сопротивления, которое сохраняется и в состоянии сверхпроводимости; Кам.-Оннес склонялся к мысли, что в сверхпроводнике имеются неоднородные или иные «плохие» места, в которых и начинается нагревание током. Он говорит об «остаточном сопротивлении» (по-немецки *mikroresiduell*). Оказалось, что предельная сила тока тем больше, чем толще ртутная проволока. Из следующей таблицы видно, как разность потенциалов  $\Delta V$  на концах ртутной проволоки меняется с повышением силы  $J$  проходящего тока; длина проволоки равнялась 1 м, площадь поперечного сечения  $0,0025 \text{ мм}^2$ , температура  $2,45^\circ \text{ К}$ .

$J$ в амперах на кв. мм.	944	1024	1064	1096	1120	} . . . (2)
$V$ в микровольтах	< 0,03	0,56	1,5	6,3	весьма велика	

Выше температуры скачка закон Ома с точностью соблюдается. Далее, оказалось, что предельная сила тока тем больше, чем ниже температура, т.-е. чем дальше она от температуры скачка. Наконец еще одно важное открытие заключается в следующем: чем сильнее ток  $J$ , проходящий через проволоку, тем ниже температура скачка. Само собою разумеется, что сила тока  $J$  должна быть меньше предельной силы тока, при которой сверхпроводимость перестает быть возможной. На рис. 23 показаны кривые для двух различных  $J$ . Ртутная проволока имела поперечное сечение в  $0,003 \text{ мм}^2$ . Кривая справа относится к току  $J = 0,004$  ампера (Кам.-Оннес пишет в тексте  $0,0044$ ); левая кривая — к току  $J = 0,4$  ампера. Это соответствует 1,3 и 130 амперам на  $\text{мм}^2$ ; сопротивление проволоки при точке кипения гелия равнялось  $0,1287$  ома. Абсциссы равны температурам по абс. шкале. Ординаты равны

$$\left(10^{-6} : \frac{J}{0,004 \text{ амп.}}\right) \text{ вольтам.}$$

Это значит, что для правой кривой ( $J = 0,004$  амп.) числа на шкале ординат (от 0 до 600) обозначают разность потенциалов  $V$  на концах проволоки в микровольтах. Для левой кривой ординаты уменьшены в 100 раз, так что, например, число 500 соответствует уже не  $500 \cdot 10^{-6}$  вольтам, но 0,05 вольта. На рисунке видно, что температура скачка при более сильном токе значительно ниже, и что самый скачок оказывается менее внезапным. Кам.-Оннес указывает, что нижний конец левой кривой начерчен слишком круто; при  $3,96^\circ \text{ К}$  разность потенциалов была  $< 0,03 \cdot 10^{-6}$  вольта.

Хотя, как мы видели, для Au и получилась явная зависимость возникновения малых сопротивлений от примесей, неожиданно оказалось, что ртуть, в которой было прибавлено Au или Cd, не теряет

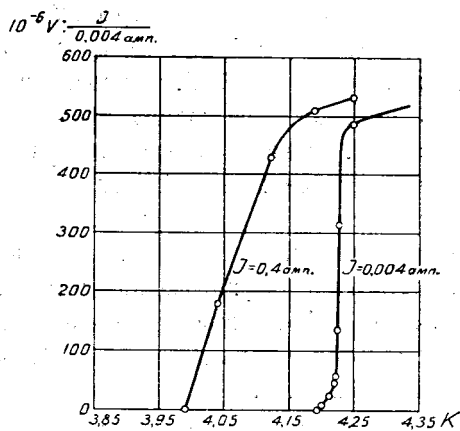
способности делаться сверхпроводником, несмотря на сравнительно большое количество примесей.

Когда была открыта сверхпроводимость ртути, естественно возник вопрос о том, какие еще вещества могут сделаться сверхпроводниками. Первые опыты были произведены с оловом и свинцом (Comm. № 133, d, 1923). Оказалось, что и олово делается сверхпроводником, но температура скачка находится ниже, чем у ртути, а именно при  $3,5^{\circ}\text{K}$ . Свинец оказался сверхпроводником при всех гелиевых температурах; это значит, что его температура скачка находится выше наиболее высокой температуры, при которой, в существующих приборах, можно иметь жидкий гелий. Кам.-Оппенс полагает, что скачок находится выше  $7^{\circ}\text{K}$ . На рис. 22 изображены кривые для Sn и для Pb; последняя — предположительно. Относительно остаточного сопротивления можно только сказать, что

$$\text{для олова } \frac{W(1,8^{\circ}\text{K})}{W_0} < 6 \cdot 10^{-10}; \text{ для свинца } \frac{W(1,8^{\circ}\text{K})}{W_0} < 0,5 \cdot 10^{-10},$$

где  $W_0$  сопротивление при  $273^{\circ}\text{K} = 0^{\circ}\text{C}$ . Предельный ток для Pb при  $1,7^{\circ}\text{K}$  равен 790 ампер на кв. мм. Амальгамированная оловянная лента также оказалась сверхпроводником; температура скачка равна  $4,29^{\circ}\text{K}$ . Любопытно, что она находится выше температур скачков составных частей. В 1924 г. (Comm. № 142, a) были произведены предварительные опыты, цель которых заключалась в том, чтобы найти чистый металл или сплав, который обладал бы определенным температурным коэффициентом сопротивления до самых низких гелиевых температур. Были исследованы чистое олово, кадмий, медь, железо и сплавы константан и манганин. Эти опыты дали следующее. Fe, Cd и Cu не делаются сверхпроводниками, но их сопротивление становится постоянным, т.е. температурный коэффициент сопротивления равным нулю. На рис. 22 изображена кривая для Cd. Представлялось возможным, что конечное, остаточное сопротивление есть следствие примесей в названных трех металлах, что, повидимому, и оправдалось для Cd (см. ниже). Зато константан и манганин имеют конечные температурные коэффициенты сопротивления до самых низких гелиевых температур, а потому они могут служить для измерения этих температур.

В последние годы был исследован еще ряд металлов, а именно Tl, RnG, In, Al, Ga, Ge и чистый Cd. Сверхпроводниками оказались Tl



[Рис. 23.]

(скачок при  $2,3^{\circ}\text{K}$ ), RaG ( $7,3^{\circ}\text{K}$ , как Pb) и In ( $3,41^{\circ}\text{K}$ ). Любопытно, что сопротивление таллия между  $2,3^{\circ}\text{K}$  и  $3^{\circ}\text{K}$  остается постоянным; это означает, что температурный коэффициент сопротивления исчезает несколько раньше, чем исчезает само сопротивление. RaG, изотоп свинца имеет ту же температуру скачка, как и обыкновенный свинец. Na, K, Al, Ga и Ge не делаются сверхпроводниками; из них Na, K и Al были охлаждены до  $1,5^{\circ}\text{K}$ . Оказалось, что весьма чистый Cd делается сверхпроводником при  $3^{\circ}\text{K}$ . Сперва явилось подозрение, что причина заключалась в тонком слое свинца, который мог попасть на поверхность кадмиевой проволоки. Однако, дальнейшие опыты с проволокой, в которой нельзя было открыть следов примесей, дали тот же результат. Кам. Оннес высказывает мысль, что при сильном давлении, которому подвергается кадмий при изготовлении из него проволоки, в нем образуются микрористаллы, способные делаться сверхпроводниками; в пользу такого взгляда говорит открытое Bridgman'ом возникновение аллотропического видоизменения кадмия, если его подвергать давлению. Вопрос о Cd все же остается еще под некоторым сомнением.

Приводим обзор известных до сих пор сверхпроводников и их температуры скачка.

Hg	Pb и RaG	Sn	Tl	In	Cd(?)	}	. . . . . (3)
$4,2^{\circ}$	$7,3^{\circ}$	$3,8^{\circ}$	$2,3^{\circ}$	$3,4^{\circ}$	$3^{\circ}\text{K}$		

Кроме того обладают сверхпроводимостью амальгамированное олово и ртуть, содержащая значительные примеси Au или Cd.

В 1924 г. Кам.-Оннес сообщил еще о следующих двух новых результатах. 1. Для весьма тонких слоев металла (около 0,5 микрона) температура скачка находится несколько ниже, чем для проволок; разница около  $0,2^{\circ}$ . Предельное поле (см. ниже) и предельный ток такие же, как для проволок. 2. Хотя температура скачка у Sn равна  $3,8^{\circ}$ , у Pb около  $7^{\circ}$ , все исследованные сплавы этих металлов делаются сверхпроводниками примерно при той же температуре, как и чистый Pb.

**§ 2. Дальнейшие исследования.** Открытие сверхпроводников привело к целому ряду дальнейших интересных исследований, из которых мы здесь рассмотрим главнейшие.

I. Влияние растяжения на температуру скачка. Была исследована оловянная проволока диаметра 0,3 мм; она растягивалась силой в 3 кг на  $\text{мм}^2$  площади поперечного сечения. При температурах выше температуры скачка сопротивление проволоки увеличивалось при растяжении. Весьма неожиданно оказалось, что при растяжении проволоки температура скачка повышается. На рис. 24 показаны результаты этого измерения. Ординаты обозначают сопротивление проволоки; абсциссы суть температуры проволоки, которые растут слева направо. Числа на оси абсцисс обозначают упругость  $p$  насыщенных паров гелия, в миллиметрах ртутного столба. Разность упругости в 10 мм

соответствует разности температур в  $0,015^\circ\text{K}$ . Наблюдения произведены в той области температур, в которой происходит быстрое падение сопротивления. Левая кривая относится к ненатянутой проволоке, правая к натянутой. Падение последней происходит при более высоких  $p$ , а следовательно и при более высоких температурах. Кривые пересекаются, а это значит, что в не-сверхпроводящем состоянии сопротивление растянутой проволоки больше сопротивления не растянутой.

II. Рентгенографическое исследование сверхпроводящего свинца. Langevin высказал мысль, что при переходе веще-

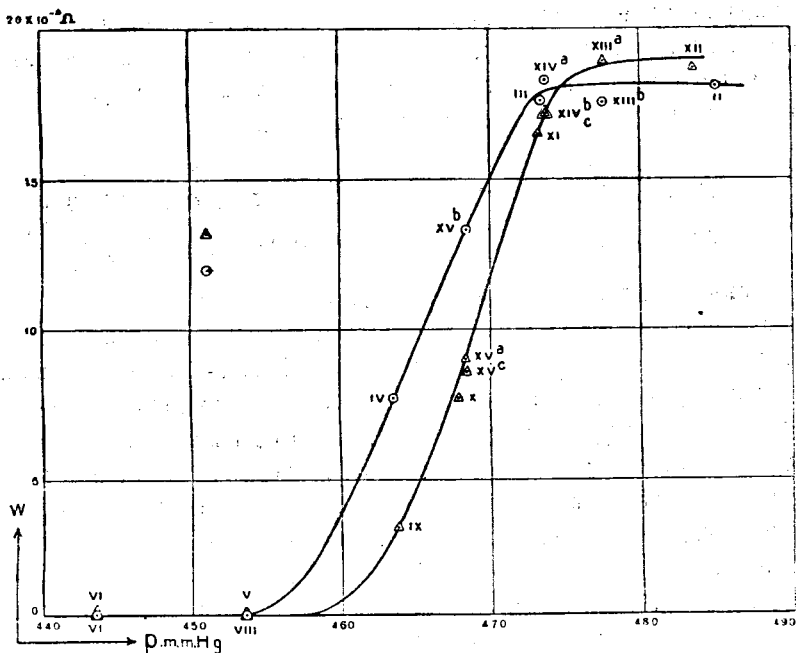


Рис. 24.

ства в сверхпроводящее состояние происходит изменение внутренней его структуры, т.е. переход его из одной фазы в другую. Kamerlingh-Onnes говорит об «электромагнитной кристаллизации», которая сопровождается, или, вернее говоря, вызывает сверхпроводящее состояние. Он предполагает, что происходит изменение распределения электронных орбит, но без смещения ядра атома. В результате некоторые из электронов начинают двигаться по макроскопическим орбитам, которые и характеризуют сверхпроводимость. Так как ядра атомов остаются на своих местах в кристаллической сетке, то структура вещества не должна меняться. W. H. Keesom'у удалось в 1924 г. подвергнуть сверхпроводящий свинец рентгенографическому исследованию по методу P. Debye и P. Scherger'a (гл. VI, § 11, IV). При этом оказалось, что кристаллическая решетка свинца при температуре жидкого гелия та же самая, как при температуре жидкого водорода, а послед-

няя тождественна с решеткой свинца при обыкновенной температуре. Таким образом приходится отказаться от мысли, высказанной Langevin'ом.

III. Влияние магнитного поля на сверхпроводники. В т. V, гл. X, § 12 было рассмотрено влияние магнитного поля прежде всего на висмут, а затем и на другие металлы. Уже в 1912 г. Кам.-Оннес (Comm. 129, 132, a) начал измерять сопротивление металлов в магнитном поле при низких температурах. Он исследовал Au, Cu, Pd, Hg, Pb, Sn и Cd при температурах жидкого водорода ( $14,5^{\circ} - 20,3^{\circ} \text{K}$ ) в магнитном поле напряжения 10 000 — 11 000 гаусс. Оказалось, что уже при этих температурах сопротивление в магнитном поле возрастает гораздо больше, чем при нормальных температурах. Приводим некоторые числа, обозначающие сопротивление в магнитном поле, когда сопротивление вне поля, при той же температуре, принято равным единице.

	Au	[Cu	Pd	Pb	Sn	Cd
$20,5^{\circ} \text{C}$	1,00003	1,000039	1,00001	1,000005	1,0002	1,0003
$20,3^{\circ} \text{K}$	1,017	1,14	1,0015	1,0062	1,12	$\left\{ \begin{array}{l} 1,50 \perp \\ 1,40 \parallel \end{array} \right\} \dots (4)$

Особенно велико влияние магнитного поля для Sn и Cd; для последнего приведены два числа: когда магнитное поле перпендикулярно и когда оно параллельно проволоке. В начале 1914 г. Кам.-Оннес (Comm. 139, f) опубликовал первую, сюда относящуюся, работу, произведенную при гелиевых температурах над сверхпроводниками, а именно над свинцом и оловом. Витки чрезвычайно тонких проволок были поставлены параллельно линиям сил магнитного поля, так что получилось действие, смешанное из продольного и поперечного. При постепенном усилении магнитного поля наблюдалось внезапное увеличение сопротивления, т.е. уничтожение сверхпроводимости, при определенном напряжении магнитного поля, которое можно назвать предельным напряжением поля. Таким образом можно сказать, что магнитное поле имеет такое же влияние на сверхпроводник, как его нагревание. Для свинца предельное поле около 600 гаусс, для олова оно гораздо меньше (см. ниже). Это поле зависит от температуры, при которой находится сверхпроводник; чем ниже температура, тем больше предельное магнитное поле, необходимое для уничтожения сверхпроводимости, что можно было и предвидеть. На рис. 25 и 26 показаны результаты этих первых работ 1914 г. Рис. 25 относится к олову, температура скачка которого  $3,8^{\circ}$ , см. (3). На оси абсцисс отложено напряжение магнитного поля в гауссах; ординаты выражают сопротивление  $W$ , при чем за единицу взято  $W_0 \cdot 10^{-5}$ , где  $W_0$  сопротивление при  $0^{\circ} \text{C}$ . Верхняя линия относится к температуре  $4,25^{\circ} \text{K}$ , которая выше температуры скачка ( $3,8^{\circ}$ ), так что состояние сверхпроводимости вовсе не достигается. Часть линии параллельна оси абсцисс, слабое магнитное поле вовсе не действует. Около  $H = 1400$  гаусс начинается быстрое возрастание сопротивления; при  $H = 10\,000$  гаусс сопротивление более чем в три раза больше, чем при

отсутствии поля. Нижняя кривая относится к сверхпроводящему олову при  $2^{\circ}\text{K}$ . Здесь при  $H = 200$  гаусс (предельное поле) начинается внезапное быстрое повышение сопротивления.

На рис. 26 показаны результаты наблюдений для свинца, который при всех гелиевых температурах находится в сверхпроводящем состоянии. Свинцовая проволока была намотана на тонкую пластинку, что давало возможность всю проволоку поместить перпендикулярно к линиям сил магнитного поля, или почти всю проволоку перпендикулярно к этим линиям. Две сплошные линии относятся к  $4,25^{\circ}\text{K}$ , две пунктирные — к  $2^{\circ}\text{K}$ . Знаки  $\perp$  и  $=$  показывают, была ли проволока перпендикулярна или параллельна магнитному полю.

При  $4,25^{\circ}\text{K}$  сверхпроводимость исчезает при  $H = 500$  ( $\perp$ ) гаусс или при  $H = 620$  ( $=$ ) гаусс; когда температура равна  $3^{\circ}\text{K}$ , это

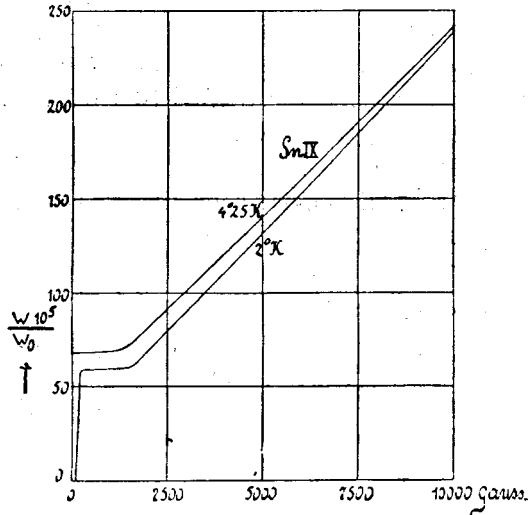


Рис. 25.

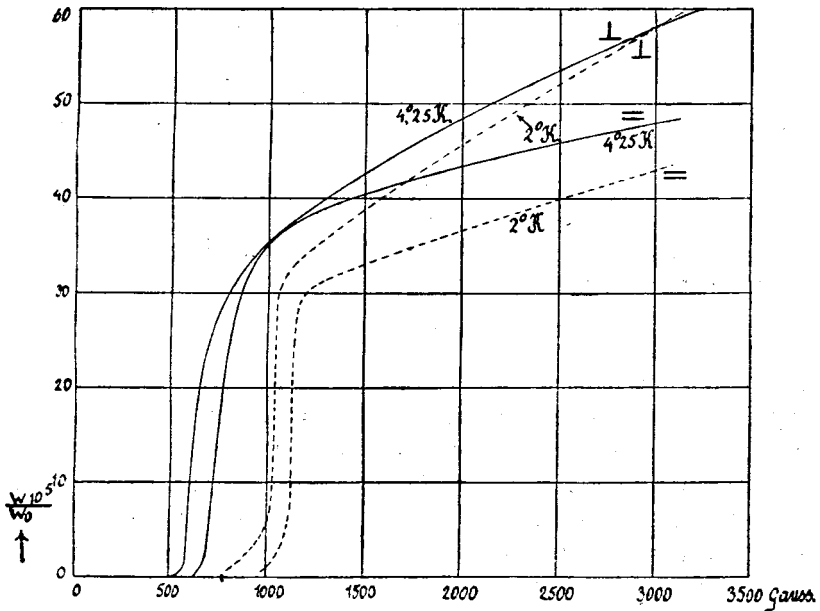


Рис. 26.

исчезновение происходит при 750 ( $\perp$ ) или при 1000 ( $=$ ) гаусс. Около 1100 гаусс поле поперечное ( $\perp$ ) начинает сильнее действовать, чем поле продольное. На другом рисунке, который дает Кам. - Оннес и в котором абсциссы

доведены до 10 000 гаусс, видно, что дальнейшее увеличение продольного поля имеет сравнительно небольшое влияние. Ординаты двух линий, относящихся к продольному полю, равны 43 и 47 при 3000 гаусс (рис. 26); они растут только до 54 и 55 при 10 000 гаусс. Для поперечного поля, которое дает ординату около 68 при  $H = 3000$  гаусс, имеем ординаты 220 ( $2^\circ\text{K}$ ) и 185 ( $4,25^\circ\text{K}$ ), когда  $H = 10\,000$  гаусс. Итак, при сильных полях поперечное поле действует гораздо сильнее продольного.

Все изложенное относится к работам, произведенным до 1914 г. В 1924 г. Кам.-Оннес сообщил некоторые новые результаты, которые были получены после того, как ему удалось такое устройство приборов, при котором сосуд с жидким гелием может быть отделен от сгущающего аппарата и перенесен в другое, подходящее помещение. Кам.-Оннес выска-

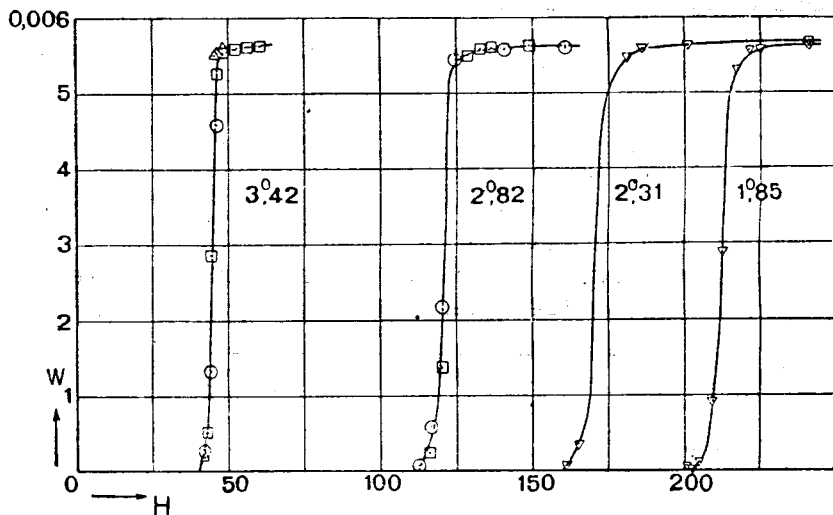


Рис. 27.

зал мысль, что предельное поле есть линейная, убывающая функция температуры тела, так что можно написать

$$H_T = H_0 - cT. \dots \dots \dots (5)$$

Здесь  $H_T$  предельное поле, уничтожающее сверхпроводимость при температуре  $T$ ;  $H_0$  предельное поле при  $T = 0$ , различное для различных веществ, и  $c$  постоянная, одинаковая для всех веществ, для которых существует сверхпроводимость. На рис. 27 показаны результаты новых исследований олова при четырех температурах  $3,42^\circ - 2,82^\circ - 2,31^\circ - 1,85^\circ\text{K}$ . Абсциссы суть напряжения полей в гауссах, ординаты сопротивления (единица не указана); четвертая кривая ( $1,85^\circ$ ) приблизительно соответствует кривой  $2^\circ\text{K}$  на рис. 26. Переход к состоянию сверхпроводника не происходит внезапно, так что существует некоторый промежуток напряжения поля  $H$ , в котором проводимость убывает до нуля. Теперь Кам.-Оннес называет предельным полем для данной температуры то поле, при котором сопротивление равняется половине сопротивления, соответствующего

шего верхнему пределу, т.е. исчезновению сверхпроводимости. Опыты показывают, что это предельное поле действительно есть линейная функция температуры. Результаты для In, Sn и Pb показаны на рис. 28. Здесь абсциссы суть абсолютные температуры, ординаты — величины  $H(\frac{1}{2})$ , при которых сопротивления достигают половины своего быстрого роста. Линия справа относится к свинцу, две близкие друг другу — к олову, последняя слева — к индию. Пренебрегая небольшим изгибом линий, а также разностью между поперечным и продольным полями, можно сказать, что формула (5) оправдывается, и что коэффициент  $c$  для этих веществ действительно приблизительно одинаковый.

Кат.-Оппенгеймер полагает, что теория квант объяснит смысл коэффициента  $c$  и даст возможность выяснить значение поля  $H_0$ , вероятно зависящего от структуры поля.

IV. Непрерывный ток в однородной металлической цепи. Кат.-Оппенгеймер произвел в 1914 г. удивительный опыт, вызвавший большую сенсацию (Comm. № 140, b, c и № 141, b). По существу он не дал ничего нового, относящегося к сверхпроводникам. Он лишь обнаружил с особою наглядностью существование сверхпроводимости; но зато он, сам по себе, заключался в возникновении такого явления, которое до 1914 г. никто не считал бы возможным, так как оно слишком противоречило нашим привычным и укоренившимся представлениям об условиях, при которых

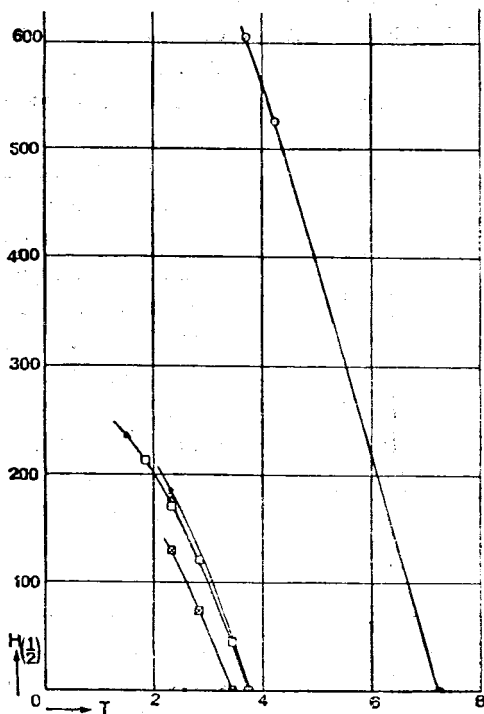


Рис. 28.

может существовать электрический ток. Всем было известно, или казалось, что ток может существовать в цепи только в том случае, когда в ней существует электродвижущая сила, например, когда в цепи находится проводник второго класса, термоэлектрический элемент, действует индукция и т. д. Если электродвижущая сила перестает действовать, то сила тока начинает уменьшаться; то время, в течение которого она падает до  $\frac{1}{e}$ -той части, где  $e$  основание натуральных логарифмов, называется временем релаксации. Это время равно  $L : W$ , где  $L$  коэффициент самоиндукции цепи,  $W$  ее сопротивление. Это время при обычных условиях чрезвычайно мало. Для свинцовой проволоки, которая погружалась в жидкий гелий, имелись следующие данные: она намотана на латунный цилиндр, площадь поперечного сечения которого 8 кв. см, длина 1,1 см. Площадь поперечного

сечения проволоки  $\frac{1}{70}$  мм<sup>2</sup>, число витков 1000; толщина проводочного слоя 1,1 см. При комнатной температуре ее сопротивление 734 ома, коэффициент самоиндукции 10 милли-генри. Отсюда получается время релаксации  $\frac{1}{70000}$  сек. При 1,8° К проволока обладает остаточным сопротивлением, которое, по приблизительной расценке, более чем в  $2 \cdot 10^{10}$  раза меньше сопротивления при комнатной температуре; поэтому время релаксации должно по крайней мере равняться 24 часам. Если в такой проволоке возбудить электрический ток и затем прекратить действие электродвижущей силы, то ток должен продолжать течь в цепи, хотя электродвижущая сила в этой цепи равна нулю! Убывание силы этого тока должно происходить чрезвычайно медленно, продолжаясь несколько суток.

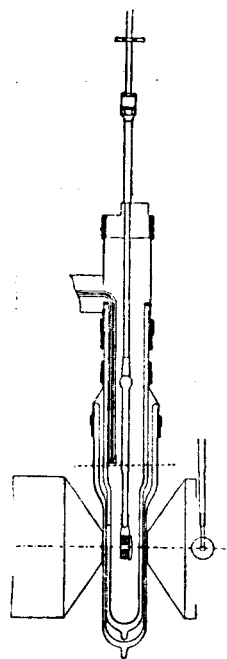


Рис. 29.

Опыт был произведен следующим образом. Описанная свинцовая, замкнутая катушка помещалась в криостате, но без жидкого гелия, между полюсами сильного электромагнита так, что витки катушки были перпендикулярны к линиям сил; они обхватывали пучек этих линий. Сперва возбуждалось поле в 400 гаусс, после чего жидкий гелий при помощи сифона переливался в криостат, так что проволока, при постоянном поле, переходила в состояние сверхпроводимости. Затем поле, в течение 10 секунд, уменьшалось до 200 гаусс, и, наконец, магнит удалялся, на что требовалось 3 сек. В результате исчезновения линий сил появлялся в проволоке индукционный ток, который затем, не прекращаясь, продолжал существовать в течение долгого времени. Наличие этого тока обнаруживалась его действием на маленькую магнитную стрелку, установленную около криостата. Точное измерение силы тока в катушке не

могло быть сделано этим способом, но приблизительно она должна была равняться 0,6 ампера; она была меньше предельного тока 0,8 ампера, который уничтожил бы сверхпроводимость. Магнитное поле также оставалось ниже предельного поля, уничтожающего сверхпроводимость. Когда плоскость витков катушки была поставлена параллельно линиям сил, явление исчезало, и то же наблюдалось, когда магнитное поле или сила тока превосходили предельные значения, или когда катушка находилась вне жидкого гелия, а следовательно ее температура была выше температуры скачка. Далее было усовершенствовано измерение силы индуктированного тока при помощи магнитной стрелки, так что точность измерения доходила до 2%. Эти опыты показали, что сила тока уменьшалась в течение одного часа менее чем на 1%, откуда следует, что время релаксации было больше 4 суток!

Если допустить, что остаточное сопротивление подчиняется закону Ома, в чем нельзя быть уверенным, то оказывается, что сопротивление сверхпроводящего свинца в 0,2 до  $0,3 \cdot 10^{10}$  раз меньше, чем при обыкновенной температуре.

Чтобы еще убедительнее доказать, что в катушке существует электрический ток, Кам.-Оппес произвел следующий интересный опыт, см. схематический [рис. 30, взятый из статьи С. А. Strommelin'a. Концы свинцовой проволоки были таким образом спаяны, что при помощи крючка и длинного тонкого стержня, верхний конец которого находился вне криостата, можно было разорвать проволоку в точке спая; точки *A* и *B* соединены с баллистическим гальванометром. В момент разрыва проволоки индуктированный в катушке ток был замкнут через гальванометр, в котором действительно получалось кратковременное отклонение. Понятно, что ток весьма быстро исчезал, так как в цепь оказалось введенным обыкновенное сопротивление. По величине отклонения в гальванометре можно было вычислить, что сила тока в катушке равнялась 0,3 ампера. Этим опытом устранялись последние сомнения в том, что наблюдавшееся непрерывное влияние катушки на магнитную стрелку действительно вызывалось электрическим током, вызванным в свинцовой проволоке исчезновением внешнего магнитного поля.

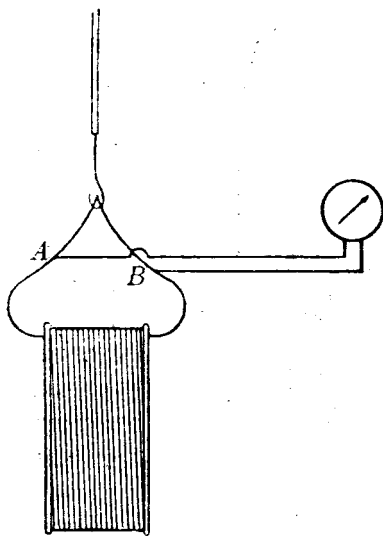


Рис. 30.

Затем Кам.-Оппес произвел опыт для решения вопроса, может ли место простого контакта между двумя металлами также сделаться сверхпроводником. Казалось бы, что для такого места, представляющего сравнительно весьма большое сопротивление, это невозможно. Не останавливаясь на деталях опыта, укажем, что концы свинцовой проволоки были соединены с двумя кусками свинца, которые придавливались друг к другу весьма небольшой силой. Оказалось, что такой контакт, помещенный в жидкий гелий, также превращался в сверхпроводник. Вместо описанного выше разрывания проволоки, Кам.-Оппес воспользовался этим простым размыкателем, и таким способом мог в более удобной форме повторить выше описанный опыт с баллистическим гальванометром. К опытам 1914 г. принадлежит еще следующий. Вместо катушки тонкой свинцовой проволоки, было взято сплошное толстое, свинцовое кольцо; его внутренний радиус равнялся 1,2 см, его толщина 0,3 см, его ширина 0,35 см. В таком кольце возбуждался ток в 320 ампер, т.-е. в 30 ампер на  $мм^2$ . Этот ток ослабевал менее, чем на 1% в течение получаса. В тонкой проволоке ток равнялся 49 ампер. на  $мм^2$ .

Кам. - Опнес называет эти опыты получения почти постоянных токов в сверхпроводниках подражанием амперовым токам, которые окружают частицы магнитов и не прекращаются, хотя на их путях не действуют никакие электродвижущие силы. Теория Бора, как мы видели, вся построена на представлении об электронах, движущихся по замкнутым орбитам. Весьма любопытно, что Кам. - Опнес'у удалось осуществить случай подобного же рода движения в проводниках конечных размеров.

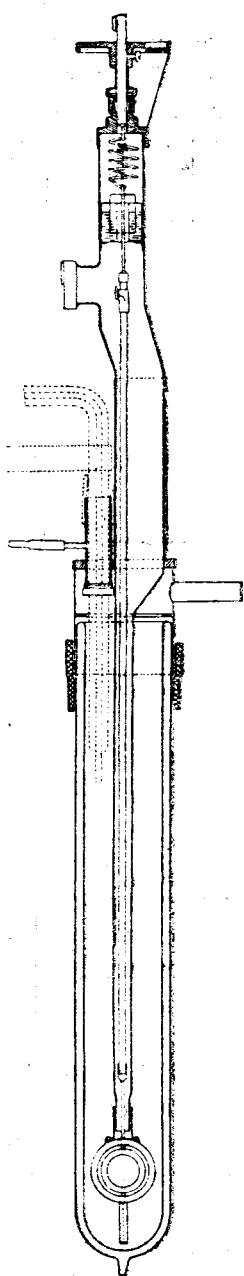


Рис. 31.

Все выше описанные опыты были опубликованы в 1914 г. Переходим к дальнейшим исследованиям, сводку которых составил Кам. - Опнес в 1924 г. Прежде всего опишем прибор, который дал возможность точнее следить за изменением силы тока, возбужденного в сверх проводнике, чем это оказывалось возможным при помощи магнитной стрелки, расположенной вне криостата. На рис. 31 изображен этот прибор, на рис. 32 — некоторые его детали. Существенную его часть представляют два свинцовых кольца, из которых один находится внутри другого; их плоскости сперва совпадают. Они хорошо видны в нижней части рис. 31; на рис. 32 они изображены отдельно в большем масштабе. Оба кольца помещаются в жидкий гелий, при чем они делаются сверхпроводниками. Наружное кольцо установлено неподвижно; внутреннее прикреплено к стержню, который висит на винтовой пружине и в верхней части снабжен успокоителем, в виде вертикальных пластинок, находящихся в масле. После возбуждения в обоих кольцах индуктированных токов, кольца, находясь в одной плоскости, остаются в покое, так как их электродинамическое взаимодействие (притяжение) не дает вращающего момента. Вращая верхний винт, соединенный с пружиной, поворачивают внутреннее кольцо так, что его плоскость составляет с плоскостью неподвижного кольца угол, примерно в  $30^\circ$ ; горизонтальный разрез через кольца показан на рис. 32

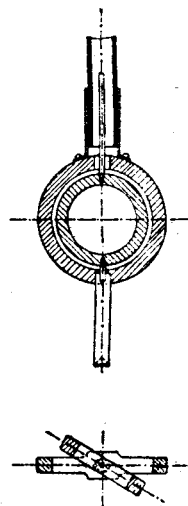


Рис. 32.

внизу. Электродинамическое взаимодействие двух колец определяется кручением пружины, а изменение этого кручения измеряется методом зер-

кала и шкалы. Так как кольца с самого начала опыта уже находятся в жидком гелии, нельзя пользоваться выше описанным способом возбуждения индукционных токов, но мы на этом не останавливаемся. Примерно через 20 минут после возбуждения токов в кольцах, вся система приходит в стационарное состояние. Затем наблюдения могли быть произведены в течение 6 часов. За все это время не произошло заметного изменения положения подвижного кольца в смысле уменьшения угла между кольцами. Кам.-Оппес заключает из этих, впрочем предварительных опытов, что силы токов в двух кольцах уменьшались менее чем на  $\frac{1}{20000}$  долю в час!

V. Неподвижность токов в сверхпроводниках, подвергнутых поперечным силам. Последний из сюда относящихся опытов должен был решить вопрос о связи между токовыми линиями и веществом сверхпроводника; он заключался в следующем. Внутреннее свинцовое кольцо было заменено вращающимся свинцовым полым шаром; можно было взять и стеклянный шар, покрытый тонким слоем свинца. Затем возбуждался ток магнитным полем, перпендикулярным к плоскости неподвижного кольца. При этом на поверхности шара возникали круговые токи, центры которых расположены на прямой, проходящей через центр шара и перпендикулярной к плоскости неподвижного кольца. Затем шар был повернут около вертикальной оси при помощи пружины (рис. 31). Оказалось, что между кольцом и шаром существует электродинамическое действие (пара сил), совершенно как между двумя кольцами. Опыт продолжался немного более 6 часов; и в этом случае силы токов менялись менее чем на  $\frac{1}{20000}$  долю в час. Опыт показывает, что система токов не переме-

щается по поверхности шара. Кам.-Оппес заключает из этого опыта, что ток, возбужденный в сверхпроводнике, как бы связан с определенными нитями частиц этого вещества, что электроны удерживаются на своих траекториях действиями, исходящими от атомов.

VI. Ток в разомкнутой цепи. Кам.-Оппес упоминает, к сожалению, очень кратко (Fourth internat. Congress of Refrigeration, p. 175, 1924), об одном поразительном явлении, понять которое очень трудно. Оно заключается в том, что ток, возбужденный в замкнутой катушке сверхпроводящей проволоки, не прекращается, если эту проволоку разомкнуть. Кам.-Оппес полагает, что в этом случае ток течет вдоль всей проволоки по ее поверхности, обращенной наружу, и возвращается по поверхности, обращенной внутрь катушки. Никаких подробностей пока не опубликовано.

VI. Сверхпроводники в периодической системе. Способными принимать состояние сверхпроводимости оказались до сих пор, см. (З), Pb, Sn, Hg, Tl, In и, хотя под некоторым сомнением, еще Cd. Оказывается, что эти шесть элементов тесно между собой связаны в периодической системе. Они составляют две тройки рядом расположенных.

элементов, при чем обе тройки находятся в одних и тех же вертикальных группах. В тех же группах находятся Ga и Ge, что и побудило Кам.-Оппес'а подвергнуть их исследованию, при чем оказалось (см. выше), что эти элементы не являются сверхпроводниками. На следующей табличке показано расположение сверхпроводников в периодической системе; здесь же приведены порядковые номера:

	Группа II	Группа III	Группа IV
Ряд 7 . . . . .	Cd 48 (?)	In 49	Sn 50
Ряд 10 . . . . .	Hg 80	Tl 81	Pb 82.

Любопытно, что из этих шести элементов пять богаты изотопами. Для In Aston дает один атомный вес 115; но если табличный атомный вес 114,8 верен, то и In должен иметь изотопы.

**VIII. Теории сверхпроводимости.** Мы решились этого вопроса здесь не излагать. Дело в том, что существует весьма большое число попыток создать теорию сверхпроводимости, но ни одна из них не дала ясного, детально разработанного объяснения этого удивительного явления. Между прочим, сам Кам.-Оппес подробно рассмотрел вопрос о связи между сверх проводимостью и строением атома по теории Бора. Между прочим, он находит, что, повидимому, только те металлы могут сделаться сверхпроводниками, в атомах которых валентные электроны движутся по орбитам, не перехватывающим друг друга. Мы ограничиваемся указанием литературы по теории сверхпроводимости.

**IX. Работы W. Meissner'a (1925).** В § 1 было сказано, что W. Meissner'у удалось получить жидкий гелий в Reichsanstalt, около Берлина. В первой работе (1925) он сообщает о следующих, полученных им результатах. Температуры он мог менять от 4,21° К до 1,61° К, при чем упругость паров гелия менялась от 768,2 мм до 7,3 мм. Сопротивление проволоки из константана при температуре жидкого гелия того же порядка, как при 0° С; она равна 0,9552 сопротивления при 0° С. Для Pb и Sn подтвердились результаты, найденные в Лейдене. Для Sn быстрое падение сопротивления началось у 3,7° К. Тщательно было исследовано весьма чистое золото, содержавшее менее 0,001% примесей; из него были приготовлены одно-кристаллические проволоки длиной в 12 см и толщиной от 0,2 до 0,5 мм. Для всех одно-кристалльных проволок из Au оказалось, что сопротивление остается неизменным между 4,2° и 1,6° К. Даже при 1,6° незаметно проявления сверхпроводимости. Любопытно, что обыкновенная поли-кристаллическая проволока, подвергнутая нагреванию до 350° С в течение 3½ часов, имеет до самых низких температур то же самое сопротивление, как и монокристаллическая. Никакого сопротивления перехода между микрочастицами не остается после указанной обработки.

**§ 3. Добавление. О плотности жидкого гелия.** В § 1 был дан перечень тех многочисленных направлений, в которых происходили работы лейденского института. Из них мы здесь рассмотрели только исследования

электрического сопротивления при низких температурах. Все остальное должно быть, в свое время, внесено в соответствующие главы различных томов нашего «Курса физики». Мы сделаем одно исключение, посвятив этот параграф вопросу о плотности жидкого гелия.

Уже в 1911 г. (Commun. № 119) Кам.-Onnes сообщил, что жидкий гелий имеет максимум плотности. В 1924 г. он произвел тщательное исследование, детали которого мы не описываем; оно подробно изложено в «Fourth internat. Congress of Refrigeration», London 1924,

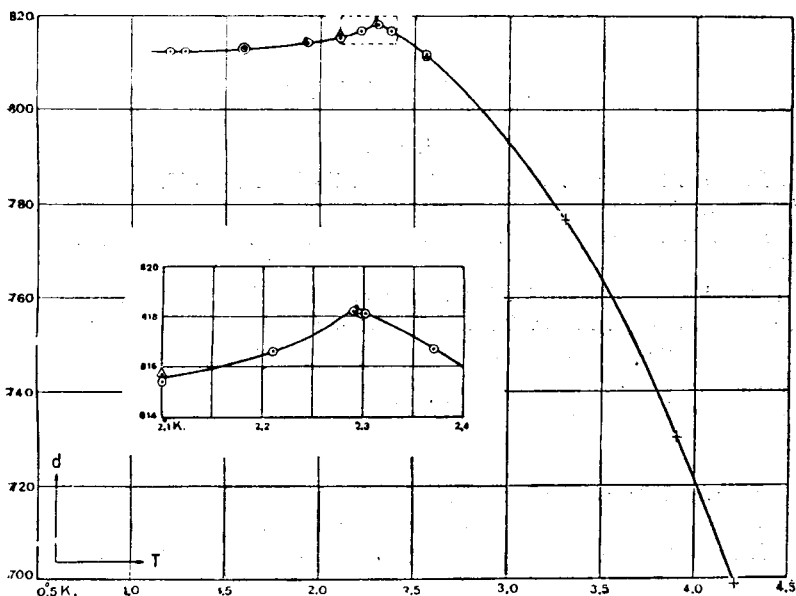


Рис. 33.

стр. 221 — 225. Ограничиваемся указанием результатов. В нижеследующей табличке  $T$  обозначает абсолютную температуру;  $d = V_0 : V$ , где  $V_0$  объем газообразного гелия при  $0^\circ$  и 760 мм Hg,  $V$  объем жидкого гелия;  $D$  плотность жидкого гелия относительно воды при  $4^\circ\text{C}$ . Оказывается, что  $D = 0,0001787 d$ .

$T$	$d$	$D$
4,22°K	697,7	0,1249
3,90	730,4	0,1305
3,30	776,6	0,1388
2,56	811,5	0,1451
2,37	816,7	0,1459
2,29	818,2	0,1462
2,21	816,6	0,1459
2,10	815,5	0,1457
1,92	814,4	0,1455
1,59	813,0	0,1453
1,28	812,4	0,1452
1,20	812,4	0,1452

На рис. 33 дано графическое изображение зависимости плотности жидкого гелия от температуры; абсциссы суть температуры  $T$ , ординаты — величины  $d$ . Часть около максимума, отмеченная прямоугольным пунктиром, изображена посреди чертежа в увеличенном виде. Максимум плотности находится у  $2,29^\circ\text{K}$ . Ниже этой температуры плотность, повидимому, делается постоянной. Относительное уменьшение объема

$$\frac{0,1462 - 0,1452}{0,1462} = \frac{1}{145}$$

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

- W. Meissner.* Naturwiss. 1925, p. 695; Phys. Ztschr. 1925; 689.  
*Mc. Lennan.* Nature 112, p. 135, 1923.  
*H. Kamerlingh-Onnes.* ( $0,9^\circ\text{K}$ ). Trans. Farad. Soc. 18, p. 145, 1922; Commun. № 159, 1922.  
*J. Clay.* Jahrb. der Radioaktivität 8, p. 383, 1911; 12, p. 209, 1915; 19, p. 59, 1922.  
*H. Crommelin.* Phys. Ztschr. 1920, p. 274, 300, 331.  
*H. Kamerlingh-Onnes* (обзор). Fourth internat. Congress of Refrigeration (London, июнь 1924), p. 175—205.  
*Lord Kelvin.* Phil. Mag. (6) 3, p. 257, 1902.

### К § 2.

- H. Kamerlingh-Onnes и его сотрудники.* Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden, начиная с № 119 за 1911 год.  
*H. Kamerlingh-Onnes.* Fourth internat. Congress of Refrigeration. (London, июнь 1924), p. 175—205.  
*Теория сверхпроводимости:*  
*W. Nernst.* Ber. Berl. Akad. 1911, p. 311.  
*J. A. Lindemann.* Ber. Berl. Akad. 1911, p. 316; Phil. Mag. (6) 29, p. 127, 1915.  
*J. J. Thomson.* Phil. Mag. (6) 30, p. 192, 1915.  
*W. Wien.* Ber. Berl. Akad. 1913, p. 184.  
*W. H. Keesom.* Supplement. № 30, b, 1913; Phys. Ztschr. 14, p. 670, 1913.  
*H. Kamerlingh-Onnes.* Communic. № 119, p. 1911; Supplement № 44 a, II; Fourth Congress of Refrigeration, p. 193—205, 1924.  
*J. Stark.* Jahrb. d. Radioakt. 9, p. 188, 1912.  
*F. Haber.* Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1919, p. 506.  
*C. Benedicks.* Jahrb. d. Radioakt. 13, p. 351, 1916; 14, p. 471, 1917.  
*P. W. Bridgman.* Proc. Acad. Amer. 3, p. 10, 1917.  
*W. Meissner.* Jahrb. d. Radioakt. 17, p. 229, 1920.  
*E. Kretschmann.* Annal. d. Phys. 74, p. 405, 448, 1924.  
*W. Meissner.* См. к § 1.

## ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ.

### Новый опыт Майкельсона 1925 г.

§ 1. Теория нового опыта Майкельсона. В т. V, гл. V, § 3 мы познакомились с классическим опытом А. А. Michelson'a 1881 г. Этим опытом А. А. Michelson надеялся обнаружить поступательное движение Земли в неподвижном эфире, что, как мы видели, не удалось. Через 44 года, в начале 1925 г., тот же ученый произвел новый, весьма интересный опыт, также относящийся к вопросу об отношении движущейся Земли к окружающему ее эфиру; однако здесь дело касается не поступательного, но вращательного движения Земли.

Теория относительности безусловно отрицает самое существование эфира как вещества, заполняющего мировое пространство, так что можно говорить о том месте, в котором в данный момент находится определенная «частица» этого эфира. В таком эфире можно было бы представить себе неподвижные координатные оси. Система, находящаяся в покое относительно этих осей, имела бы преимущество перед другими; ее покой был бы абсолютный, что несовместимо с остальными представлениями теории относительности. Несмотря на это, до сих пор продолжают говорить об эфире, подразумевая под ним то электромагнитное пространство, в котором происходит распространение лучистой энергии. Под «движением Земли относительно эфира» следует понимать движение Земли относительно потоков лучистой энергии, в частном случае — лучей видимого света. Для упрощения мы в этой главе будем говорить о подвижности или неподвижности эфира, придавая этим словам только-что указанный условный смысл. Явление абберации звезд (т. II), очевидно, только и может быть понимаемо, если считать эфир неподвижным.

Новый опыт был произведен А. А. Michelson'ом в начале 1925 г.; его ближайшим помощником был Н. А. Gale, ассистентами F. Pearson, M. J. Purdy и др. Мы, прежде всего, изложим сущность и теорию этого опыта; при этом мы приведем новый вывод основной формулы. На этот опыт можно смотреть как на любопытное видоизменение знаменитого опыта Фуко с маятником, послужившего для доказательства вращения Земли около ее оси. Вспомним, что на полюсах Земли плоскость колебаний маятника должна равномерно вращаться, и притом на  $360^\circ$  в течение 24 часов, относительно наблюдателя, находящегося на Земле и вращающегося вместе

с пю. На экваторе плоскость колебаний маятника остается неподвижной; на широте  $\varphi$  скорость вращения этой плоскости пропорциональна  $\sin \varphi$ . В новом опыте А. А. Michelson'a маятник заменен световым лучом, и мы можем сказать, что этот опыт дал новое доказательство вращения Земли, и притом основанное на явлениях световых. Несомненно, что такая замена маятника световым лучем представляется довольно любопытной, но, конечно, не в этом значение нового опыта, потребовавшего больших затрат и огромного труда, которыми не стоило бы жертвовать, чтобы еще раз доказать вращение Земли вокруг оси, в существовании которого ведь никто уже не сомневается. Значение этого опыта заключается в том, что он вновь подтверждает «неподвижность эфира» относительно движущейся Земли.

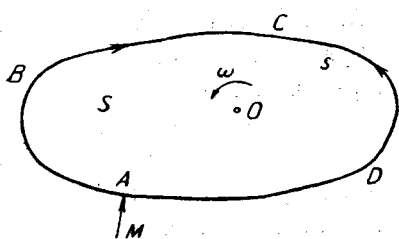


Рис. 34.

Чтобы понять основную идею опыта А. А. Michelson'a, обратимся к рис. 34. Имеется замкнутый, плоский контур  $ABCD$ , например, в виде трубки; длину его обозначим через  $s$ , огибаемую им площадь — через  $S$ . По направлению  $MA$  вступает в этот контур световой луч, который в точке  $A$  разделяется на два луча, распространяющиеся вокруг контура по двум противоположным направлениям  $ABCD$

и  $ADCBA$ , скажем — по и обратно движению часовой стрелки. В точке  $A$  оба луча встречаются и дают интерференционные полосы (т. II), которые каким-нибудь образом наблюдаются, при чем их положение точно устанавливается, например, относительно нити окулярного микрометра, микроскопа или зрительной трубы. Теперь допустим, что весь контур начинает вращаться в своей плоскости около некоторой точки  $O$  с постоянной угловой скоростью  $\omega$ , например, обратно часовой стрелки, как показано на рис. 34 особой стрелкой. В то время, пока оба луча, вышедшие из точки  $A$ , обогнут весь контур, эта точка, а вместе с нею и фокальная плоскость, в которой наблюдаются интерференционные полосы, передвинется куда-то направо (подробный разбор см. ниже). Ясно, что вследствие этого луч  $ADCBA$  должен пройти путь  $s_1 > s$ , чтобы дойти до фокальной плоскости, а луч  $ABCD$  — путь  $s_2 < s$ , чтобы дойти до той же плоскости. Таким образом, появляется между двумя интерферирующими лучами некоторая новая линейная разность хода  $\sigma$ , где

$$\sigma = s_1 - s_2 \dots \dots \dots (1)$$

Вследствие этого, вся система интерференционных полос переместится на некоторое число  $n$  полос, т.-е. на  $n$  расстояний между двумя соседними полосами. Это число  $n$  равно числу длин волн  $\lambda$ , укладывающихся на линейной разности  $\sigma$  хода, так что мы имеем

$$n = \frac{\sigma}{\lambda} = \frac{s_1 - s_2}{\lambda} \dots \dots \dots (2)$$

В 1904 г. появилась работа А. А. Michelson'a, в которой он дает формулу для числа  $n$ . Однако его вывод был неверен; вместо множителя 4; см. формулу (3), он получил множитель 2. Верную формулу вывел L. Silberstein (1921); хотя его длинные и сложные рассуждения и подверглись некоторой критике со стороны А. С. Lipp'a, но формула вполне точна. Эта основная для нас формула имеет следующий вид

$$n = \frac{4 \omega S}{c \lambda}, \dots \dots \dots (3)$$

где  $\omega$ ,  $S$  и  $\lambda$  имеют вышеуказанное значение,  $c$  скорость света. В различных статьях, появившихся в 1925 г. после того как Michelson сообщил о результатах своего нового опыта, например J. H. Jeans'a и E. Freund-

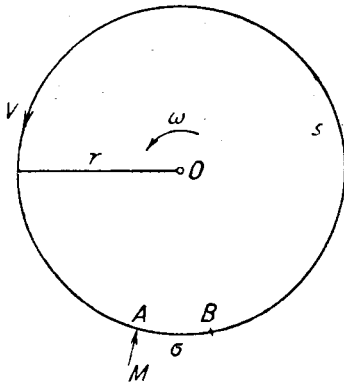


Рис. 35.

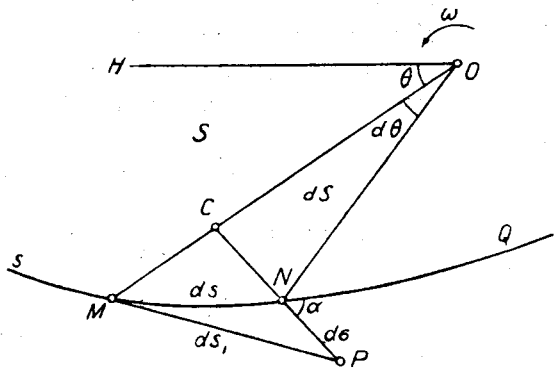


Рис. 36.

lich'a, дается вывод формулы (3) только для простейшего случая кругового контура, вращающегося вокруг своего центра. Повторим этот совершенно элементарный вывод. Пусть  $r$  (рис. 35) радиус окружности; лучи исходят в обе стороны из точки  $A$ . Пока свет обходит всю окружность, точка  $A$ , в которой наблюдаются полосы, переместится в  $B$ ; пусть  $AB = \sigma$ . Тогда очевидно  $s_1 = s + \sigma$ ,  $s_2 = s - \sigma$ , и (2) дает

$$n = \frac{2 \sigma}{\lambda} \dots \dots \dots (4)$$

Если  $v$  линейная скорость точки  $A$ , то  $v = r\omega$ . С другой стороны имеем, если  $c$  скорость света,

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{v}{c}, \text{ или } \frac{\sigma}{2\pi r} = \frac{r\omega}{\lambda} \dots \dots \dots (4, a)$$

Взяв отсюда  $\sigma$ , подставив его в (4) и полагая  $\pi r_2 = S$ , получаем

$$n = \frac{4 \omega S}{c \lambda} \dots \dots \dots (4, b)$$

а это и есть, для частного случая, формула (3).

Выведем теперь формулу (3) для произвольного контура, изображенного на рис. 34. Для этого мы воспроизводим на рис. 36 какой-либо отрезок контура, одна из точек которого  $M$ . Мысленно мы делим весь контур на весьма малые части и пусть  $MN=ds$  одна из этих частей. Если бы контур оставался неподвижным, то луч и прошел бы из  $M$  в  $N$  по пути  $MN=ds$ . Однако, пока луч пройдет от точки  $M$  контура к точке  $N$  того же контура, точка  $N$ , вращаясь около  $O$  с угловой скоростью  $\omega$ , перейдет в некоторую точку  $P$ , где  $NP \perp NO$ ; пусть  $NP=d\sigma$ . Ясно, что  $d\sigma$  величина весьма малая сравнительно с  $ds$ , так что пропорции на рис. 36 совершенно не соответствуют действительности. Истинный путь луча (в неподвижном эфире!) изобразится линией  $MP=ds_1$ , которая составит элемент истинного пути  $s_1$ , проходимого лучом вдоль контура по направлению вращения всей системы. Угол вращения  $\theta$  будем считать от произвольной прямой  $OH$ ; тогда  $\angle MON=d\theta$ . Площадь  $MON=dS$  представляет элемент всей площади  $S$ , огибаемой данным контуром. Дугу  $NP$  продолжим до точки  $C$ ; угол между дугой  $CNP$  и дугой  $MNP$  контура обозначим через  $\alpha$ . Бесконечно малый треугольник  $MNP$  дает

$$ds_1^2 = ds^2 + d\sigma^2 + 2 ds d\sigma \cos \alpha$$

или, пренебрегая вторым членом справа,

$$ds_1^2 = ds^2 \left( 1 + 2 \frac{d\sigma}{ds} \cos \alpha \right) \dots \dots \dots (5)$$

В знаменателе дроби можно вставить  $ds_1$  вместо  $ds$ ; по

$$\frac{d\sigma}{ds_1} = \frac{v}{c}, \dots \dots \dots (5, a)$$

где  $v$  линейная скорость точки  $N$ , или, что то же самое, точки  $M$ , так что

$$v = r\omega \dots \dots \dots (5, b)$$

Отметим еще, что

$$ds \cos \alpha = CN = rd\theta \dots \dots \dots (5, c)$$

Извлекая корень из (5) и вставляя (5, а), равное  $\frac{d\sigma}{ds}$ , получаем

$$ds_1 = ds + \frac{v}{c} ds \cos \alpha \dots \dots \dots (5, d)$$

Подставив (5, b) и (5, c), получаем

$$ds_1 = ds + 2 \frac{\omega}{c} \cdot \frac{1}{2} r^2 d\theta.$$

Но

$$\frac{1}{2} r^2 d\theta = dS$$

и потому

$$ds_1 = ds + \frac{2\omega}{c} dS \dots \dots \dots (6)$$

Суммируя по всему контуру, получаем

$$s_1 = s + \frac{2\omega S}{c} \dots \dots \dots (7)$$

Аналогично получаем для длины пути  $s_2$  луча, обходящего контур по направлению часовой стрелки,

$$s_2 = s - \frac{2\omega S}{c} \dots \dots \dots (7, a)$$

Теперь формула (2), очевидно остающаяся в силе, дает для числа  $n$  полос, на которые смещается система полос вследствие вращения контура,

$$n = \frac{4\omega S}{c\lambda} \dots \dots \dots (8)$$

т.е. формулу (3), которую мы, таким образом, вывели для контура произвольной формы. Любопытно, что это смещение совершенно не зависит от рода кривой, которая составляет контур, но только от величины площади, огибаемой контуром.

**§ 2. Описание опыта.** Положим, что площадь  $S$ , о которой говорилось в предыдущем параграфе, находится на поверхности Земли, и что вращение  $\omega$  вызывается суточным вращением Земли около оси; угловую скорость вращения Земли обозначим через  $\Omega$ , широту того места, где  $S$  находится, через  $\varphi$ . Из элементарной кинематики известно, что движение площадки  $S$  складывается в каждый данный момент из поступательного движения и из вращательного  $\omega$  около радиуса Земли, проходящего через  $S$ , при чем

$$\omega = \Omega \sin \varphi \dots \dots \dots (9)$$

Это тот же синус, который встречается в формуле для маятника Фуко. Вставив (9) в (8), получаем

$$n = \frac{4\Omega S}{c\lambda} \sin \varphi \dots \dots \dots (10)$$

Допустим, что существует возможность наблюдать интерференционные полосы при такой обстановке, при которой вращение Земли смещения полос не вызывает, а затем при другой, допускающей влияние вращения на положение полос. Тогда должно наблюдаться смещение, величина которого определяется формулой (10). Примем за единицу времени секунду, а за единицу длины километр. Тогда

$$\Omega = \frac{2\pi}{24 \cdot 3600} \dots \dots \dots (11)$$

Вместо  $S$ , мы напишем  $S$  (кв. км), т.-е. выразим площадь  $S$  в квадратных километрах. Для скорости света  $c$  придется подставить

$$c = 3 \cdot 10^5 \text{ км в сек.} \dots \dots \dots (12)$$

Длину волны  $\lambda$  надо также выразить в километрах. Полагая, что  $\lambda$  дано в единицах  $\mu$ , мы должны положить

$$\lambda = 10^{-9} \lambda(\mu) \dots \dots \dots (13)$$

Если подставить (11), (12) и (13) в (10), получается

$$n = 0,9696 \frac{S \text{ (кв. км)}}{\lambda(\mu)} \sin \varphi \dots \dots \dots (14)$$

Переходим к истории нового опыта А. А. Michelson'a. Теория этого опыта была впервые развита Michelson'ом в 1904 г. Как

уже было сказано, его вывод дал в формуле (10) множитель 2 вместо 4. Отметим, что Michelson, выводя свою формулу, рассматривал контур в виде прямоугольника, стороны которого расположены параллельно меридиану и параллельному кругу. Мы видели, что форма контура никакой роли не играет.

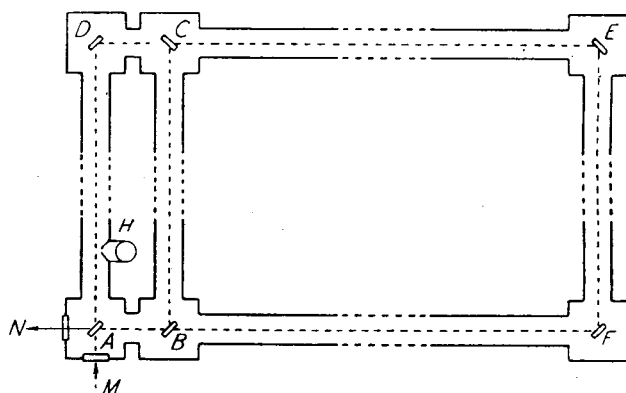


Рис. 37.

Первые опыты были произведены Michelson'ом в 1923 г. на горе Mount Wilson. При помощи зеркал он заставлял лучи обходить контур в двух противоположных направлениях. Лучи шли на больших расстояниях через свободный воздух, всегда более или менее беспокойный; вследствие этого можно было ясно наблюдать интерференционные полосы только в течение получаса до и после захода солнца. Но полосы были, даже при лучших условиях, настолько подвижны, они так сильно дрожали, что ни о каких точных измерениях не могло быть и речи. Тогда Michelson предпринял новую работу, построив систему труб, из которых можно было выкачать воздух, и внутри которых происходило распространение лучей.

На схематическом рис. 37 показано распределение труб, составляющих прямоугольный контур AFEDA длиной  $s$ , огибающий площадь  $S$ ; о добавочной трубе BC будет сказано ниже. Трубы длинные, и потому их средние части обозначены пунктиром; лучи также показаны пунктиром. В местах A, B, C, D, E и F устроены помещения, через которые трубы проходят

и в которых могут помещаться наблюдатели; главные наблюдения происходят в углу *A*. Источник света находится в *M*. Всего имеется 6 зеркал; зеркала *A* и *B* слегка позолочены; зеркало *C* посеребрено, так что эти три зеркала часть лучей отражают и часть пропускают. Зеркала *D*, *E* и *F* сильно посеребрены и служат только для отражения. Все места, в которых имеются зеркала, соединены сетью телефонов. В *H* ответвляется труба к насосам, выкачивающим воздух из системы труб. Луч источника *M* вступает через окошечко в трубу и попадает на зеркало *A*, где он раздваивается. Один луч отражается в *A* и проходит по пути *AFEDA*; от *A* он отражается и выходит через окошечко по направлению *AN*, где и происходит наблюдение при помощи зрительной трубы. Другой луч, прошедший через *A*, идет по направлению *ADEFA*; пройдя через зеркало *A*, он также выходит по направлению *AN*, так что в *N* должны получиться интерференционные полосы.

Размеры следующие: трубы 12 дюймовые;  $AF = DE = 2011$  англ. фут. = 613 м;  $AD = FE = 1113$  англ. фут. = 339 м. Отсюда контур  $s = 1904$  м и площадь

$$S = 0,208 \text{ км}^2 \dots \dots \dots (15)$$

Воздух выкачивался при помощи насоса, который приводился в движение двигателем в 50 лоп. сил. Давление воздуха доводилось до пол-дюйма ртутного столба. При этом интерференционные полосы обнаруживали полную неподвижность. Световой луч обходит весь контур в  $6 \cdot 10^{-6}$  сек.

Сообщение о новом опыте появилось впервые в виде письма А. А. Michelson'a от 21 марта 1925 г., напечатанного в «Nature» от 18 апреля. Затем появились в «Astrophysical Journal» (номер от апреля 1925 г.) две статьи; автор первой — А. А. Michelson, авторы второй — А. А. Michelson и Н. G. Gale. Статьи отличаются необычайной краткостью; в первой менее 2 страниц, во второй — не более  $3\frac{1}{2}$  страниц текста. В первой статье даны сведения по истории опыта, и с точностью (до одного цента) указана сумма, которая была затрачена; оказывается, что университет в Чикаго дал для этого опыта 17 000 долларов. Трубы были проведены в Clearing, Illinois, т.-е. в том штате, в котором находится город Чикаго, но в каком от него расстоянии — не сказано. Совершенно не указано время, когда был произведен опыт. Так как первое письмо Michelson'a было от 21 марта 1925 г. и к этому времени уже были сделаны все подсчеты, надо думать, что наблюдения производились в самом начале 1925 г. Нет данных о составе источника света (вольтова дуга); сказано только, что этот источник был сравнен с лучами Na для определения длины волны  $\lambda$ . Она оказалась равной

$$\lambda = 0,570 \mu \dots \dots \dots (16)$$

Наконец широта  $\varphi$  местности Clearing

$$\varphi = 41^\circ 46' \dots \dots \dots (17)$$

Город Чикаго находится на широте  $41^{\circ} 53'$ . Если подставить числа (15), (16) и (17) в (14), то получается

$$n = 0,236 \pm 0,002 \dots \dots \dots (18)$$

как число полос, на которые должна переместиться вся система полос, если от неподвижного контура перейти к контуру вращающемуся. Мы видели, что число  $n$  не зависит от формы и расположения контура; однако Michelson указывает, что трубы  $AF$  и  $DE$  имели направление с запада к востоку, а трубы  $AD$  и  $FE$  по направлению с юга на север.

Для опытного определения числа  $n$  необходимо сравнить положение интерференционных полос, получаемых в системе  $ADEFA$ , с положением полос, соответствующим такому случаю, при котором  $n = 0$ . Такой случай мы имели бы при отсутствии вращения  $\Omega$ . Однако формула (10) показывает, что  $n = 0$  не только при  $\Omega = 0$ , но также при  $S = 0$ , или, вообще, когда  $S$  настолько мало, что величиной  $n$  можно пренебречь. Для осуществления такого условия проведена добавочная труба  $BC$  (рис. 37) и установлены зеркала  $B$  и  $C$ . Большой контур  $ADEFA$  можно заменить малым  $ADCB$ , для которого площадь  $S$  ничтожно мала. Таким образом остается сравнить положение полос в двух случаях: когда два луча обходят малый и когда они обходят большой контур. Однако, понятно, что введение огромного большого контура должно ввести новую разность хода и вообще расстроить всю картину, которую видит наблюдатель в  $N$  (рис. 37).

А. А. Michelson поступает следующим образом. Наблюдатель в  $N$  видит (безразлично, который из контуров введен) два изображения источника света, например освещенной щели, полученные от двух пучков лучей, огибающих контур по противоположным направлениям. Кроме того, он видит интерференционные полосы в промежутке между двумя изображениями источника. Когда введен малый контур, то центральная полоса находится как раз по середине между двумя изображениями источника. При введении большого контура наблюдатель опять увидит два изображения источника, но несколько смещенными относительно полученных при малом контуре. Центральная полоса вновь находилась бы как раз посредине между двумя изображениями источника, если бы не произошло смещения  $n$  всех полос вследствие вращения Земли. Искомое смещение  $n$  получится, если от непосредственно измеренного смещения центральной полосы, происходящего при переходе от малого контура к большому, вычесть то смещение двух изображений источника, которым сопровождается тот же переход от малого контура к большому.

Легко понять, что отдельные измерения не могут отличаться сколь угодно значительной точностью. И действительно, результаты отдельных измерений колеблются в весьма широких пределах, сильно сгущаясь, однако, в промежутке между  $n = 0,15$  и  $n = 0,35$ . Четыре измерения (из 269) дали  $n > 0,5$ , а пять дали даже  $n$  между 0,00 и  $-0,05$ . Всего было сделано 269 измерений разными наблюдателями. Они были соединены в группы

по 20 измерений (один раз 26 и один раз 23), и для каждой группы вычислено среднее числовое значение смещения  $n$ . Эти средние приведены в следующей табличке.

Номер группы.	Число наблюд.	Смещение полос.	Отклонение от среднего.
1	20	0,252	0,022
2	20	0,255	0,025
3	20	0,193	0,037
4	20	0,246	0,016
5	20	0,235	0,005
6	26	0,207	0,023
7	20	0,232	0,002
8	20	0,230	0,000
9	20	0,217	0,013
10	20	0,198	0,032
11	20	0,252	0,022
12	20	0,237	0,007
13	23	0,230	0,000
—	269	Средн. 0,230	Средн. 0,016

Как видно, средние смещения полос и для группы еще колеблются в широких пределах. Окончательный результат наблюдений

$$n = 0,230 \pm 0,005 \dots \dots \dots (19)$$

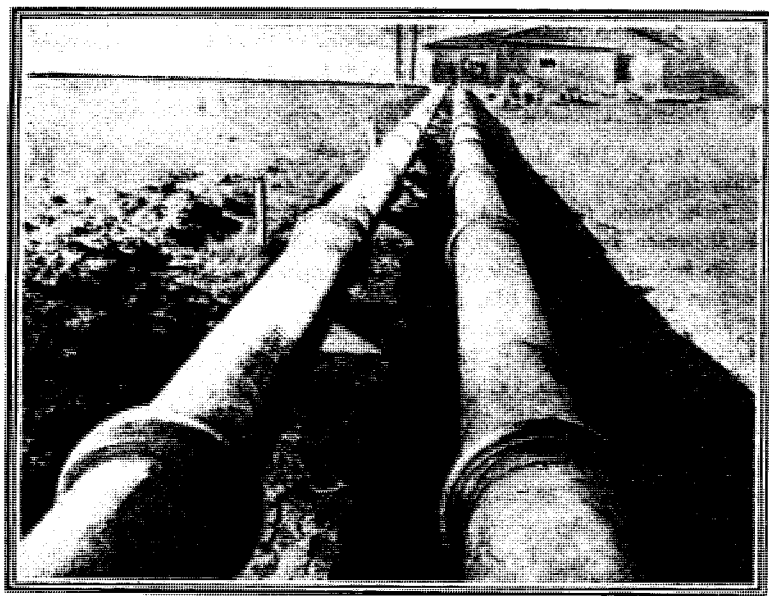


Рис. 38. Трубы.

Сравнивая это число с числом (18), которое дает теория, и принимая во внимание сложность наблюдений, нельзя не признать окончательный

результат превосходным, согласие опыта с теорией вполне убедительным. Понятие о грандиозности сооружения можно получить по рис. 38, на котором изображены две трубы  $AD$  и  $BC$  рисунка 37-го; вдали виден домик, очевидно находящийся в углу  $A$ , а также труба  $AF$ .

Новый опыт А. А. Michelson'a дал новое доказательство вращения Земли около оси, но не в этом, как уже сказано, его значение. Он доказывает, что эфир, прилегающий к поверхности Земли, не участвует в ее вращении. Как это следует понимать с точки зрения теории относительности, было изложено в § 1. Достаточно взглянуть на рис. 35 и на вывод формулы (4, b), чтобы понять справедливость сказанного. Ведь мы предположили, что луч, вышедший из точки  $A$  (рис. 35) и обогнувший всю окружность по направлению, обратному движению часовой стрелки, вновь доходит до точки  $A$ , пройдя путь  $2\pi r$ . Но так как за это время фокальная плоскость, в которой наблюдаются интерференционные полосы, успела перейти от  $A$  в  $B$ , где  $AB = \sigma$ , то луч, чтобы догнать эту плоскость, должен еще пройти путь  $\sigma$ . Если бы эфир двигался вместе с Землею, то луч на всем пути увлекался бы вместе с контуром и дошел бы до  $B$  за время  $2\pi r : c$ , где  $c$  — скорость света. Опыт А. А. Michelson'a доказал, что спустя время  $2\pi r : c$  после выхода из  $A$  луч находится вновь в  $A$ , а не в  $B$ , откуда и следует, что он, или, что сводится к тому же, эфир не увлекается Землею. Таким образом этот опыт служит новым подтверждением основных положений теории относительности.

## ЛИТЕРАТУРА.

К § 1 и § 2.

- A. A. Michelson.* Phil. Mag. (6) 8, p. 716, 1904.  
*L. Silberstein.* Journ. Opt. Soc. Amer. 5, p. 291, 1921.  
*A. C. Lunn.* Journ. Opt. Soc. Amer. 6, p. 112, 1922.  
*A. A. Michelson.* Nature 115, p. 566, 1925; Astrophys. Journ. 61, p. 137, 1925.  
*A. A. Michelson* и *H. G. Gale.* Astrophys. Journ. 61, p. 140, 1925.  
*J. Larmor.* Nature 115, p. 638, 1925.  
*J. H. Jeans.* Nature 115, p. 638, 1925.  
*C. Runge.* Naturwiss. 1925, p. 440.  
*E. Freundlich.* Naturwiss. 1925, p. 485.

## ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ.

### Электромагнитная спектроскопия металлов. <sup>1)</sup>

**§ 1. Введение. Основные формулы.** В этой главе рассматривается отношение вещества, преимущественно магнитных металлов, к электромагнитным волнам различной длины, т.-е. распространение и поглощение волн в металлах, отражение их и т. п., главным образом со стороны зависимости различных коэффициентов, характеризующих распространение волны, от периода. Эти коэффициенты, рассматриваемые как функции длины волны или ее периода, иногда называются пассивными спектрами. Оптические свойства металлов уже были рассмотрены раньше («Оптика металлов», т. V, гл. VII, § 12), где было выяснено согласие теории с опытом в световой и инфракрасной частях спектра. В настоящей главе этот вопрос будет рассмотрен в той более широкой постановке, которую он получил за последние годы в работах Московской школы.

Электрическая и магнитная индукция в веществе выражается помощью формул:

$$Q = \epsilon E \text{ и } B = \mu H, \dots \dots \dots (1)$$

где  $\epsilon$  и  $\mu$  коэффициенты индукции. Для общности  $\epsilon$  и  $\mu$  можно обозначить буквой  $\alpha$ , а  $E$  и  $H$  буквой  $A$ . Тогда мы получим общее выражение для индукции, обусловленной возбудителем  $A$ :

$$C = \alpha A. \dots \dots \dots (2)$$

Обычно при рассмотрении процессов в веществе, определяемых максвелловыми уравнениями, допускают, что  $\alpha$  (т.-е.  $\epsilon$  и  $\mu$ ) не зависит от  $A$ , что верно при малых полях  $E$  и  $H$ . Наши последующие выводы мы будем строить в этом последнем предположении. При периодическом синусоидальном изменении вектора  $A$  мы можем написать:

$$A = A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}. \dots \dots \dots (3)$$

<sup>1)</sup> Эту главу составил проф. В. К. Аркадьев.

Если индукция не отстает от поля, то

$$C = \alpha A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Когда же запаздывание имеет место, то индукция выражается иной формулой, именно:

$$C = \alpha A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} - \beta' A_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}, \dots \dots \dots (4)$$

где  $\beta'$  некоторый коэффициент; он определяет угол отставания индукции  $\delta_c$  следующим образом:

$$\operatorname{tg} \delta_c = \frac{\beta'}{\alpha}, \dots \dots \dots (5)$$

так что

$$C = r A_0 \sin \left( 2\pi \frac{t}{T} - \delta_c \right),$$

где (т. I)

$$r = \sqrt{\alpha^2 + \beta'^2} \dots \dots \dots (5, a)$$

Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta'$  и  $r$  можно назвать соответственно упругим, вязким и полным коэффициентом индукции. Предположение о запаздывании фазы индукции от фазы поля есть единственное вводимое В. К. Аркадьевым расширение обычных предположений, касающихся формул (1) и (2). Оно имеет за собой все права, так как известно, что индукция как в диэлектриках так и в ферромагнетиках отстает от поля: в первом случае это обуславливает собой так называемый диэлектрический гистерезис и «угол диэлектрической потери», во втором магнитный гистерезис. При быстрых колебаниях порядка молекулярных мы имеем внутри вещества явления резонанса электрических или магнитных центров, которые в свою очередь обуславливают разность фаз индукции  $C$  и возбудителя  $A$ . Общее выражение для поляризации среды  $P$  имеет вид (т. IV, гл. I)

$$P = \frac{C - A}{4\pi} \dots \dots \dots (6)$$

В случае отставания индукции имеем:

$$P = \frac{A}{4\pi} \left[ (\alpha - 1) \sin 2\pi \frac{t}{T} - \beta' \cos 2\pi \frac{t}{T} \right].$$

Запаздывание поляризации определяется выражением

$$\operatorname{tg} \delta_p = \frac{\beta'}{\alpha - 1}, \dots \dots \dots (7)$$

а амплитуда

$$P_0 = \frac{\sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta'^2}}{4\pi} A \dots \dots \dots (8)$$

Когда имеет место рассмотренное здесь запаздывание индукции, то электрический и магнитный токи смещения приобретают одинаковое математическое выражение, приводящее к симметричной форме двух основных уравнений Максвелла в случае синусоидальных процессов. Плотность тока смещения выражается формулой (т. IV, гл. II)

$$j = \frac{1}{4\pi} \frac{dC}{dt}.$$

На основании (4) и (3) имеем

$$j = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{dA}{dt} + \frac{\beta'}{2T} A_0 \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Подставляя  $A$  из (3), найдем

$$j = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{dA}{dt} + \beta A,$$

где

$$\beta = \frac{\beta'}{2T}.$$

Сравнивая предыдущее выражение с выражением плотности электрического тока в несовершенном изоляторе (т. V, гл. III)

$$G = \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{dE}{dt} + \sigma E,$$

заметим, что  $\beta$  соответствует электропроводности в случае электрических процессов. Он сохраняет за собой это название при рассмотрении поляризации диэлектриков в переменных полях. В случае процессов намагничивания коэффициент  $\beta$  получает название магнитной проводимости; он обозначается буквой  $\rho$ . В таком случае для плотности магнитного тока получим выражение:

$$G_m = \frac{\mu}{4\pi} \frac{dH}{dt} + \rho H.$$

Уравнения Максвелла теперь примут следующую форму:

$$-\frac{\epsilon}{c} \frac{dE}{dt} + \frac{4\pi\sigma}{c} E = \text{curl } H \dots \dots \dots (A)$$

$$\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho}{c} H = -\text{curl } E \dots \dots \dots (B)$$

Входящий здесь коэффициент  $\sigma$  может представлять собой сумму коэффициентов «истинной проводимости» и «проводимости поляризации», обусловленной запаздыванием индукции. Поэтому первое уравнение имеет место в диэлектриках без запаздывания индукции, но с истинной проводимостью, и в диэлектриках совершенно лишенных электропроводности, но с запазды-

вающей поляризацией, а также в соединяющих в себе оба этих свойства. Так как истинной магнитной проводимости не существует, то второе уравнение имеет место только в телах с запаздывающей магнитной индукцией. Чтобы  $\sigma=0$ , не должно быть ни запаздывания, ни истинной электропроводности; чтобы  $\rho=0$ , не должно быть запаздывания магнитной индукции. Последнее практически имеет место везде, кроме тел ферромагнитных. Мы видим, что течение синусоидальных электромагнитных процессов в однородной и изотропной среде с запаздывающей индукцией в общем случае определяется четырьмя коэффициентами

$$\varepsilon, \sigma, \mu \text{ и } \rho.$$

Такую среду назовем бикомплексной.

В т. V, гл. III, § 6 и гл. VII, § 7 был рассмотрен процесс распространения поля в среде, характеризуемой, согласно Максвеллу, тремя коэффициентами  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  и  $\mu$ . Здесь дается более общий вывод, предполагающий, что среда характеризуется четырьмя коэффициентами, а процессы в ней симметричными уравнениями (A) и (B). Дифференцируя уравнение (A) по  $t$ , найдем

$$\frac{\varepsilon}{c} \frac{d^2 E}{dt^2} + \frac{4\pi\sigma}{c} \frac{dE}{dt} = \text{curl} \frac{dH}{dt} \dots \dots \dots (9)$$

Возьмем вихрь от (B):

$$\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho}{c} \text{curl} H = -\text{curl} \text{curl} E = -\text{grad} \text{div} E + \Delta E.$$

Плотность свободных зарядов из рассмотрения исключена; поэтому

$$\text{div} E = 0$$

и

$$\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho}{c} \text{curl} H = \Delta E.$$

Имея в виду уравнение (A), найдем

$$\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt} + \frac{4\pi\rho\varepsilon}{c^2} \frac{dE}{dt} + \frac{16\pi^2\rho\sigma}{c^2} E = \Delta E.$$

Умножая (9) на  $\frac{\mu}{c}$  и подставляя туда  $\frac{\mu}{c} \text{curl} \frac{dH}{dt}$  из последнего уравнения, получим:

$$\frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} + \frac{4\pi}{c^2} (\sigma\mu + \varepsilon\rho) \frac{dE}{dt} + \frac{16\pi^2\sigma\rho}{c^2} E = \Delta E \dots \dots (10)$$

Если зависимость  $E$  или  $H$  от времени выражается в виде

$$E = E_0 e^{i \frac{t}{\tau}}, \text{ где } \tau = \frac{T}{2\pi},$$

то

$$\frac{dE}{dt} = -i\tau \frac{d^2 E}{dt^2}, \quad E = -\tau^2 \frac{d^2 E}{dt^2}.$$

Подставив эти значения в (10), найдем

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{d^2 E}{dt^2} = \Delta E$$

и соответственно

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{d^2 H}{dt^2} = \Delta H,$$

при чем

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\sigma', \quad \sigma' = 2\sigma T \quad \text{и} \quad \mu' = \mu - i\rho', \quad \rho' = 2\rho T. \quad \dots \dots (11)$$

Последние два дифференциальных уравнения подобны уравнениям электромагнитных волн, распространяющихся в диэлектрике (т. V, гл. III, § 5); только в данном случае, как и в среде с одной электрической проводимостью, действительный коэффициент при производной по времени заменен комплексной величиной (т. V, гл. VII, § 6). Если принять, что в направлении  $Z$  распространяется плоская линейно-поляризованная волна и что  $OX$  есть направление электрического вектора, а  $OY$  — магнитного, то получим

$$\frac{\varepsilon' \mu'}{c^2} \frac{d^2 X}{dt^2} = \frac{d^2 X}{dz^2} \quad \dots \dots \dots (12)$$

Интегралом этого уравнения является функция

$$X = X_0 e^{\frac{i}{c} \left[ t - \frac{z}{c} (n - ik) \right]} \quad \dots \dots \dots (13)$$

действительная часть которой

$$X = X_0 e^{-\frac{2\pi k}{cT} z} \cdot \cos 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{nz}{cT} \right) \quad \dots \dots \dots (14)$$

Здесь  $n$  — показатель преломления и  $k$  — коэффициент абсорпции. Взяв вторые производные от (13) и подставив их в (12), найдем, что

$$(n - ik)^2 = \varepsilon' \mu' = (\varepsilon - i\sigma') (\mu - i\rho'). \quad \dots \dots \dots (15)$$

Раскрыв скобки и отделив действительную часть от мнимой, получим

$$2n^2 = r_e r_m + \varepsilon \mu - \sigma' \rho', \quad \dots \dots \dots (16)$$

$$2k^2 = r_e r_m - \varepsilon \mu + \sigma' \rho', \quad \dots \dots \dots (17)$$

где

$$r_e = \sqrt{\varepsilon^2 + \sigma'^2} \quad \text{и} \quad r_m = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2}. \quad \dots \dots \dots (18)$$

Отсюда легко получаются выражения для  $n$  и  $k$ , которые охватывают все возможные случаи.

1. Величина  $\sigma$  для ртути при  $0^\circ$  равна  $9,58 \cdot 10^{13}$  CGS эл. ст. ед., а для других металлов  $\sigma$  еще больше. Поэтому для не очень малых  $\lambda$ ,

например, в инфракрасных лучах, можно считать, что  $\epsilon$  исчезает сравнительно с  $\sigma'$  и  $r_e = \sigma'$ ; по той же причине  $\epsilon\mu$  исчезает сравнительно с  $\sigma'\rho'$ .

Из (16) и (17) находим

$$2n^2 = \sigma' (r_m - \rho') \dots \dots \dots (19)$$

$$2k^2 = \sigma' (r_m + \rho') \dots \dots \dots (20)$$

Эти выражения при  $\rho' = 0$  принимают вид

$$2n^2 = \sigma'\mu \dots \dots \dots (21)$$

$$2k^2 = \sigma'\mu \dots \dots \dots (22)$$

и приводят к хорошо известной в обычной металлоптике формуле (т. V, гл. VII, § 10).

$$n^2 = k^2 = \sigma\mu T.$$

Сравнивая (19) с (21), находим, что в выражениях (19) и (20) вместо обычной проницаемости  $\mu$  стоят двучлены  $r_m \mp \rho'$ , которые называются кажущейся проницаемостью  $\mu_n$  и  $\mu_k$ , так что

$$2n^2 = \sigma'\mu_n \dots \dots \dots (23)$$

$$2k^2 = \sigma'\mu_k \dots \dots \dots (24)$$

где

$$\mu_n = \sqrt{\mu^2 \mp \rho'^2} - \rho' \quad \text{и} \quad \mu_k = \sqrt{\mu^2 + \rho'^2} + \rho' \dots \dots (25)$$

В настоящее время эти выражения  $\mu_n$  и  $\mu_k$  получили применение и в теоретической электротехнике.

2. В случае обычных диэлектриков и полупроводников  $\mu = 1$  и  $\rho = 0$ . Уравнения (16) и (17) дают в этом случае

$$2n^2 = r_e + \epsilon \dots \dots \dots (26)$$

$$2k^2 = r_e - \epsilon \dots \dots \dots (27)$$

При  $\sigma = 0$  отсюда вытекают известные свойства совершенных диэлектриков  $n^2 = \epsilon$  и  $k = 0$ .

Из обобщенных уравнений Максвелла (А) и (В) получается следующее общее выражение для коэффициента отражения плоской электромагнитной волны периода  $T$ , нормально падающей на плоскую поверхность бикомплексной среды:

$$K = \frac{r_e + r_m - 2\sqrt{n^2 + \rho'\sigma'}}{r_e + r_m + 2\sqrt{n^2 + \rho'\sigma'}} \dots \dots \dots (28)$$

В это выражение входят, как частные случаи, все рассмотренные ранее формулы для  $K$ .

1. Для диэлектрика мы обычно имеем  $\mu = 1$  и  $\rho = 0$ , что дает  $r_m = 1$ . Имея в виду, что  $r_e r_m = n^2 + k^2$ , как это следует из (16) и (17), найдем известное выражение для поглощающей немагнитной среды:

$$K = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2},$$

откуда при  $k = 0$  получается формула Френеля (т. V, гл. VII, § 8).

2. Для металлов в области длинных инфракрасных волн и еще более длинных, мы нашли, что

$$r_e = \sigma', \quad 2n^2 = \sigma' \mu_n \quad \text{и} \quad 2k^2 = \sigma' \nu_k.$$

Кроме того из (25) следует, что  $\mu^2 = \nu_k \mu_n$ ; так как  $r_m$  исчезает перед  $\sigma'$ , то из (28) найдем

$$K = 1 - 2 \sqrt{\frac{\nu_k}{\sigma' T}} \dots \dots \dots (29)$$

**§ 2. Электрическая и магнитная спектроскопия.** Сопоставляя формулы (26) и (27) с теми, которые мы имеем для ферромагнитных металлов (19) и (20), найдем, что в полупроводниках распространение волн определяется функциями вида

$$r \pm \alpha, \dots \dots \dots (30)$$

а в магнитных металлах функциями

$$r \pm \beta' \dots \dots \dots (31)$$

Первые зависят от поведения в волнах того или иного периода коэффициентов  $\epsilon$  и  $\sigma$ , а вторые от поведения коэффициентов  $\mu$  и  $\rho$ . Ход этих величин, а также их функций, в зависимости от  $T$  или  $\lambda$ , называется их спектром.

Одним из таких спектров является спектр  $k = \sqrt{\frac{r_e - \epsilon}{2}}$ , представляющий собой род спектра поглощения. Рассматриваемые здесь спектры называются пассивными спектрами в отличие от активных спектров или спектров испускания.

Электрические коэффициенты  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $r_e$  и т. д. дают электрические спектры, магнитные коэффициенты  $\mu$ ,  $\rho$ ,  $r_m$ ,  $\nu_k$  и т. д. дают магнитные спектры. Первые влияют непосредственно на электрический вектор электромагнитной волны, вторые на ее магнитный вектор. Изучение хода тех и других коэффициентов представляет собой предмет электромагнитной спектроскопии. Она охватывает собой поведение материи во всей необъятной области электромагнитных волн от  $\lambda = \infty$  до рентгеновых лучей. Влияние электрических коэффициентов вещества на прохождение электромагнитных волн изучается уже давно и определяется обычной, в частном случае оптической, дисперсией их и абсорпцией. Эту область электромагнитной спектроскопии можно назвать электрической спектроскопией. Влияние магнитных коэффициентов на прохождение электромагнитных волн представляет собой предмет магнитной спектроскопии. Основы ее составляют главное содержание настоящей главы.

Обратимся к вопросу о получении пассивных спектров.

1. Электрические спектры. Обычно, непосредственно из опыта получающимися величинами являются коэффициент преломления  $n$  или показатель абсорпции  $k' = \frac{2\pi k}{\lambda}$ , которые и дают спектры  $n = f(\lambda)$  или спек-

тры  $k = \varphi(\lambda)$ . Если  $n$  и  $k$  получены для одной и той же  $\lambda$ , то по ним легко найти, согласно формул (26) и (27), значения

$$\sigma' = 2nk \quad \text{и} \quad \varepsilon = n^2 - k^2,$$

позволяющие построить спектры  $\sigma$  и  $\varepsilon$ , из которых, как мы увидим дальше, легко извлечь параметры, характеризующие структурные особенности вещества, т. е. характеристики его атомов и молекул. Экспериментальные методы определения  $n$  и  $k$  были изложены раньше, см. т. II, т. V гл. VII, § 9, где описаны оптические методы и гл. VI, § 28, где даны методы для герцевых волн.

2. Магнитные спектры. Особенностью магнитной спектроскопии является то, что наиболее характерные части магнитных спектров лежат в области длинных волн: они простираются от волн длиной около 1 мм до волн в сотни метров, а может быть и далее, так как и в медленно меняющихся полях следует ожидать зависимости проницаемости от частоты перемен поля.

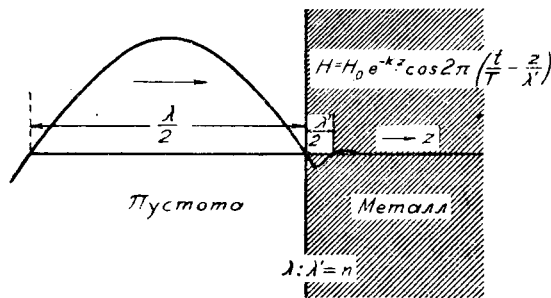


Рис. 39.

Поэтому для изучения магнитных спектров приходится применять методы оптических, герцевых, радиотелеграфных и магнетометрических исследований.

При всех этих определениях приходится иметь дело с волной, проникающей из окружающего пространства в ферромагнитный металл. Как

показывают формулы (23) и (24), показатель преломления  $n$  и абсорпции  $k$  внутри металла имеют громадные значения, порядка сотен и даже многих тысяч. Это влечет за собой то, что проникая в металл герцева волна имеет в нем ничтожную длину (обычно несколько микронов), а энергия ее уже на этом протяжении падает до ничтожных долей начальной величины (см. рис. 39).

Вследствие этого при падении электромагнитных волн на зеркало или на решетку Герца, при прохождении колебательного тока волн по проволоке или при намагничивании проволоки в многопеременном поле, мы имеем проникновение электромагнитного поля в поверхностный слой лишь ничтожной толщины. От этого сопротивление, магнитная проницаемость и другие характеристики такой проволоки резко отличаются от их значений в постоянном поле. Явление это, называемое кожным действием или skin-effect, было рассмотрено в т. V (часть третья), гл. II, § 16. Когда радиус проволоки  $b$  достаточно велик по сравнению с глубиной проникания волн в ее поверхность, то сопротивление одного сантиметра длины проволоки равно

$$r' = \frac{1}{cb} \sqrt{\frac{\mu_k}{5T}} \dots \dots \dots (32)$$

Внутренняя самоиндукция 1 см проволоки равна

$$L_i = \frac{c}{2\pi b} \sqrt{\frac{T\mu_n}{\sigma}} \dots \dots \dots (33)$$

При перемагничивании в многопеременном поле 1 см проволока поглощает энергию

$$W = \frac{cb}{8} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}} \cdot H_0^2 \frac{\partial \text{PF}}{\text{сек}}, \dots \dots \dots (34)$$

обнаруживая некоторую среднюю проницаемость

$$\bar{\mu} = \frac{c}{2\pi b} \sqrt{\frac{T\mu_n}{\sigma}} \dots \dots \dots (35)$$

Когда проволока недостаточно толста, то вместо формул (32) до (35) применяются значительно более сложные способы расчета, данные Введенским и Шиллеровым.

Различные методы получения магнитных спектров так или иначе используют приведенные формулы, давая в результате  $\mu_n$  или  $\mu_k$ . Если эти значения относятся к одной и той же  $\lambda$ , то на основании (25) можем найти:

$$\rho' = \frac{\mu_k - \mu_n}{2} \quad \text{и} \quad \mu = \sqrt{\mu_k \mu_n} \dots \dots \dots (36)$$

Спектры  $\rho$  и  $\mu$  непосредственно связаны с параметрами структурных элементов вещества.

**§ 3. Методика магнитной спектроскопии и общие свойства магнитных спектров.**

1. Оптические методы применимы в случае коротких волн. Первый метод состоит в измерении отражательной способности  $K$  плоских сплошных поверхностей. Раньше мы нашли выражение для металлов

$$K = 1 - 2 \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}$$

Hagen и Rubens (1903) определяли эту величину из опыта (т. V гл. VII, § 10). Все исследованные металлы, не исключая магнитных, обнаружили в области волн от 12 — 25,5 микрон поглощательную способность, определяемую формулой

$$K = 1 - \frac{2}{\sqrt{\sigma T}}$$

Это значило, что  $\mu_k = 1$ , т.е. что в области длинных волн магнитные свойства металлов исчезают; причиной этого могла быть неспособность элементарных магнитов Вебера поворачиваться в высокопеременном магнитном поле инфракрасных лучей. Иногда тот факт, что в инфракрасных и световых колебаниях  $\mu = 1$ , объясняют слабостью магнитного поля этих

волн. Это основано на ошибке, допущенной Drude в его книге «Lehrbuch der Optik», начало и конец главы VII, изд. 1906 г. Во французском переводе Boll'я эти места выпущены. В области более длинных волн, т.е. при более медленных периодах, магнитная проницаемость могла бы вновь обнаружиться. Однако эти наблюдения затруднены тем, что при увеличении длины волны абсорбция при отражении  $(1 - K)$  значительно уменьшается и только на малые доли % отличается от 1. Разницу  $1 - K$  можно увеличить, пользуясь другим методом, состоящим в наблюдении отражения не от сплошных поверхностей, а от решеток Hertz'a, которые обнаруживают значительно большую абсорпцию.

Перейдем к опытам, выполненным В. К. Аркадьевым в 1908 г. (рис. 40). Решетка  $R$  состоит из 4 проволок. Опыты показали, что решетки

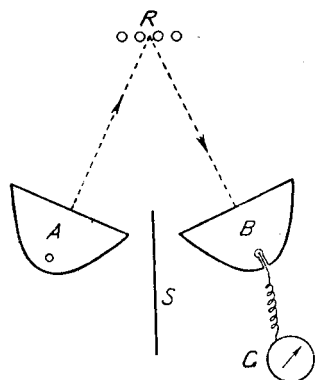


Рис. 40.

из магнитных проволок обнаруживают значительно меньшую отражательную способность чем решетки из равных по сопротивлению и диаметру немагнитных проволок. Разница эта достигала 11% для волн в 30 см длины и постепенно уменьшалась при более коротких волнах, почти исчезая при волнах в 3 см длины. Более поздние работы Gans'a и Аркадьева позволяют данные этих опытов согласовать с величинами  $\mu$  и  $\rho$ , полученными другими методами.

2. Магнитно-электрические методы основаны на измерении  $r'$ ,  $L_i$  или  $\bar{\mu}$ .

а) Волны в проволоках. Скорость распространения электрических волн в Lecher'овской системе двух параллельных проволок (т. V, гл. VI, § 19) определяется выражением

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L_1 C_1}}, \dots \dots \dots (37)$$

где  $L_1$  — самоиндукция и  $C_1$  — емкость 1 см двух параллельных проволок. Самоиндукция  $L_1$  складывается из внешней самоиндукции  $L_0$  и внутренней  $2L_i$ , так что

$$L_1 = L_0 + 2L_i$$

$$L_0 = 4 \lg \frac{a}{b} \quad \text{и} \quad C_1 = -\frac{1}{c^2 4 \lg \frac{a}{b}},$$

где  $a$  — расстояние между проволоками и  $b$  — их радиус. Скорость  $\omega$  может быть представлена в форме

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{1 + 2\eta}},$$

где  $\eta$  малая величина, равная

$$\eta = \frac{L_i}{L_0} \dots \dots \dots (38)$$

В медных проволоках эта величина составляет малую долю  $\frac{1}{10}$ , почему длина волны в них  $\omega T$  ничтожно отличается от длины волны в пустоте  $\lambda = cT$ . Измеряя длину волны в магнитных проволоках, получают величину

$$\lambda' = \frac{\lambda}{1 + \eta}, \dots \dots \dots (39)$$

откуда находят  $\eta$ , а по (38) и (33) вычисляют  $\mu_n$ . Энергия волн, распространяющихся в проволоках, убывает по закону

$$E = E_0 e^{-\gamma x},$$

где  $\gamma$  — коэффициент поглощения и  $x$  — пройденный путь. Величина

$$\gamma = 2r' C_1 \omega = \frac{2r' C_1 c}{1 + \eta} \dots \dots \dots (40)$$

Измеряя энергию волн в двух точках на проволоках, определяют  $\gamma$ , а по (40) и (32) находят  $\mu_n$ . Такие наблюдения производил В. К. Ар-

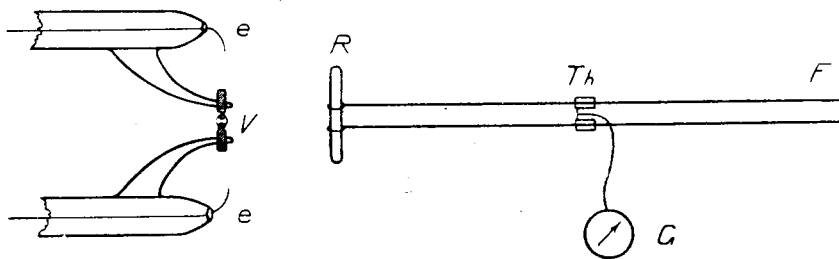


Рис. 41.

кадеев, пользуясь волнами от 1,13 до 72,7 см длины. Для получения их он применял ассортимент из 6 пар герцевых зеркал, из которых наименьшие заключали в себе вибратор  $V$  (рис. 41), длиной 3 мм. Искра получалась в ацетоне, находящемся в резиновой трубке (на рис. 41 — разрез). Подводящие искры проскакивали с проволок  $e$  и  $e$ .

Резонатор  $R$  имел в длину 4,85 мм. Для получения длинных волн служили приборы соответственно большего размера. От средней части резонатора шли параллельные проволоки Lecher'a  $RF$ . Измерение длины волны производилось по методу стоячих волн, при чем подвижным мостом служил термоэлемент из тонких проволок  $Th$ , отведенный к панцирному гальванометру  $G$ . Du Bois и Rubens'a. Проволоки должны были быть настолько длинными, чтобы энергия, отраженная от конца их  $F$ , успевала поглотиться при возвращении их к термоэлементу. Перемещая термоэлемент вдоль проволок, достаточно далеко от резонатора и конца  $F$ , можно было определить энергию проходящей волны  $E_0$  и  $E$  в точках, отстоящих на расстоянии  $x$  одна от другой. Тогда

$$\gamma = \frac{\lg \frac{E_0}{E}}{x}.$$

Измерения, произведенные таким способом на немагнитных проволоках, подтвердили правильность формул (37) и (40), вытекающих из теории Mie. Это позволило применить теорию и метод к исследованию магнитных проволок и вычислять по (32) и (33) значение  $\mu_n$  и  $\mu_k$ . Оказалось, что согласно с теоретическими формулами (25) всегда  $\mu_k > \mu_n$ ;  $\mu_k$  составляло значительную величину при  $\lambda = 72,7$  см и неуклонно падало к более коротким вол-

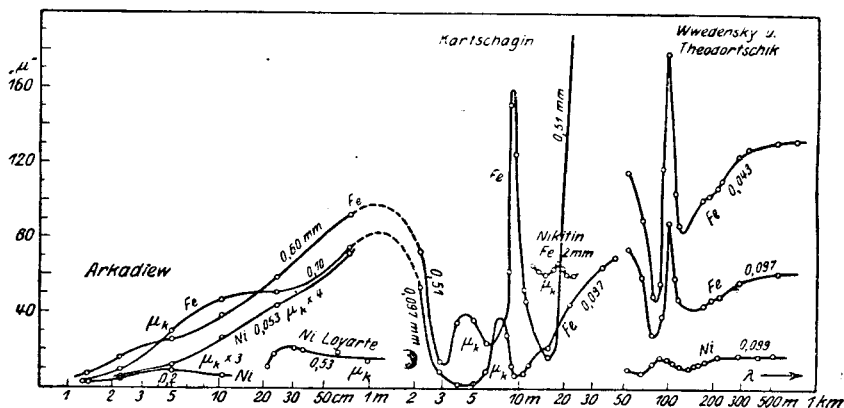


Рис. 42.

нам (рис. 42), достигая значений, иногда меньших единицы. В следующей таблице приведены полученные В. К. Аркадьевым величины  $\mu_k$  для проволок в 0,2 мм диаметром.

$\lambda$ см	1,14	1,3	2,31	4,82	10,63	23,8	72,7
Fe	3,7	4,5	14,5	34	50	57	80
Ni	—	0,85	1,49	2,8	2,4	—	—

В области более длинных волн эти наблюдения производил Корчагин. Он нашел, что между  $\lambda = 2,2$  м и 42 м проницаемость образует несколько максимумов и минимумов, положение которых не одинаковое в проволоках разного диаметра (рис. 42). Силу магнитного поля в проволоках он оценивал по разрядным расстояниям искрового микрометра, присоединяемого к разным частям параллельных проволок. Разрядный потенциал при электрических колебаниях был предварительно особо изучен Леонтьевой. Вследствие малого поглощения применявшихся им длинных волн, Корчагину приходилось пользоваться проволоками длиной в 65 м. Wuckel показал, как можно устранить вредное отражение от конца  $F$  присоединением соответствующей комбинации из  $C$ ,  $L$  и  $r'$  и избежать необходимости работать с очень длинными проволоками. Наоборот, Laville получил теоретические формулы, позволяющие измерять  $\lambda'$  и  $\gamma$ , не взирая на отражение от концов  $R$  и  $F$ . Свои экспериментальные результаты он обработал

с недостаточной точностью. Wuckel и Laville работали с незатухающими колебаниями лампового генератора. Выделяя на проволоках двумя мостами резонирующий прямоугольник, можно измерить его логарифмический декремент

$$\delta = \frac{r'}{L_1} T = \frac{r'}{L_0(1 + 2\eta)} T;$$

периметр прямоугольника равен  $\lambda'$ . Зная  $\lambda$ , по (38) можно найти  $L_1$  и  $\mu_n$ , а по  $\delta$  можно определить  $\mu_k$ . Такие же измерения производили Gans и Loyarte, подтвердившие с теоретической и экспериментальной стороны результаты, полученные впервые Аркадьевым. При вычислениях они принимали, что  $2\eta = 0$ .

б) Контур Thomson'a из ферромагнитных проволок. Магнитные спектры можно также находить, измеряя период и интенсивность резонанса конденсатора, замкнутого в одном случае медными, во втором — железными проволоками. По формуле Thomson'a

$$T = 2\pi \sqrt{L_0 C(1 + 2\eta)}.$$

В случае медных проволок резонанс будет при другой емкости  $C + \Delta C$ :

$$T = 2\pi \sqrt{L_0 (C + \Delta C)};$$

отсюда можно определить  $\mu_n$ . При резонансе контура на незатухающий генератор, в нем возникает ток (т. V, гл. II, § 13).

$$J = \frac{E}{r'}.$$

Измеряя этот ток  $J$  при известном сопротивлении немагнитных проволок той же формы  $r_1'$ , можно найти, что

$$r' = r_1' \frac{J'}{J},$$

откуда по (32) определяют  $\mu_k$ . Такие измерения производил Никитин в области волн от 1210 до 2310 см, при чем он нашел, что  $\mu_k > \mu_n$  и что обе проницаемости на указанном протяжении образуют несколько максимумов и минимумов.

с) Нагревание проволок. Измеряя термозлементом температуру двух, последовательно включенных в общую колебательную цепь, магнитной и немагнитной проволок, можно определить отношение их сопротивлений  $r'$  и  $r_1'$ ; вычисляя то и другое по формуле (32), можно определить  $\mu_k$ . Такие измерения производили Klemenčić, Zenneck, Введенский и Теодорчик.

д) Проницаемость и поглощение энергии в катушке. Резонирующий контур состоит из конденсатора переменной емкости и катушки  $L$  (рис. 43), в которую вносят одну или несколько тонких ферромагнитных про-

волок. Находя по двум установкам конденсатора  $C$  и  $C + \Delta C$  увеличение самоиндукции  $\Delta L$ , вычисляют среднюю проницаемость  $\bar{\mu}$  внесенных проволок, а по ней, на основании (35), вычисляют  $\mu_n$ . Определяя происходящее при этом в контуре кажущееся увеличение сопротивления, вычисляют поглощаемую проволокой энергию  $W$  и по (34) находят  $\mu_k$ . (Введенский и Теодорчик).

с) Магнитный момент в переменном поле. Несколько тонких железных проволок прикрепляют к зеркальцу и подвешивают на тонкой нити внутри горизонтальной катушки, обтекаемой многопеременным током. Проволоки образуют угол в  $45^\circ$  с осью катушки. По их вращению, отсчитываемому по способу трубы и шкалы, можно судить об их моменте в переменном поле. Введенский и Теодорчик проверяли таким способом магнитные спектры железа и никкеля, найденные ими в пределах от 54 м

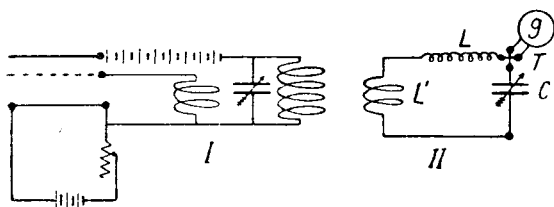
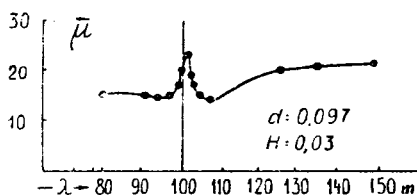


Рис. 43.

до 705 м. Методы *c*, *d* и *e* дали в общем согласные результаты, подтверждающие существование резких изменений проницаемости железа и никкеля в области волн около 100 м длины (см. рис. 42 и 43). Нужно заметить, что магнитные спектры резко меняются в зависимости от материала и обработки проволоки; даже разные части проволоки одного образца могут давать спектральные

полосы в разных длинах волн. Поэтому, при исследовании больших количеств проволоки, спектральные полосы ступеньваются; они исчезают также в сильных магнитных полях. Этим объясняется отрицательный результат, к которому пришли Erhart и Urbschat, занимавшиеся вопросом о магнитной дисперсии железа в лаборатории W. Kaufmann'a в Кенигсберге.

Переходим к рассмотрению общих свойств магнитных спектров. Многими авторами исследовались магнитные свойства железа и никкеля в переменных полях. Получавшиеся значения проницаемости для электрических колебаний часто резко отличались одно от другого даже при сравнительно длинных волнах, колеблясь от 600 (Battelli и Magri) до 7,56 (Cordani). Это разногласие легко объясняется, если значения проницаемости разных исследователей представить как функцию силы поля (рис. 44, В. К. Аркадьев), которое в одном исследовании могло составлять несколько гаусс, а в другом тысячи гаусс. Проницаемость, измеренная в пределах периодов от  $10^{-4}$  сек. до  $6,5 \cdot 10^{-7}$  сек., оказывается хорошо совпадающей с ее значениями в медленно меняющихся и в постоянных полях. При периодах

же в  $10^{-8}$  сек. и при еще более коротких мы замечаем, что проникаемость не зависит от силы поля. В очень слабых полях, порядка сотых гаусса, еще при периодах  $10^{-6}$  сек. обнаруживается характерная зависимость от  $\lambda$ , указывающая на резкие спектральные полосы в этой области. На рис. 41 представлены некоторые из магнитных спектров, полученных по описанным в § 8 методам. Из полученного до настоящего времени материала можно сделать следующие общие заключения. В многопеременных полях до  $\lambda = 1,13$  см, так же, как и в постоянных, магнитные свойства никкеля слабее выражены чем таковые железа. В многопеременных полях различные сорта ферромагнитных металлов обладают различными магнитными свойствами так же, как и в постоянных. Проволоки из одного материала, но разного

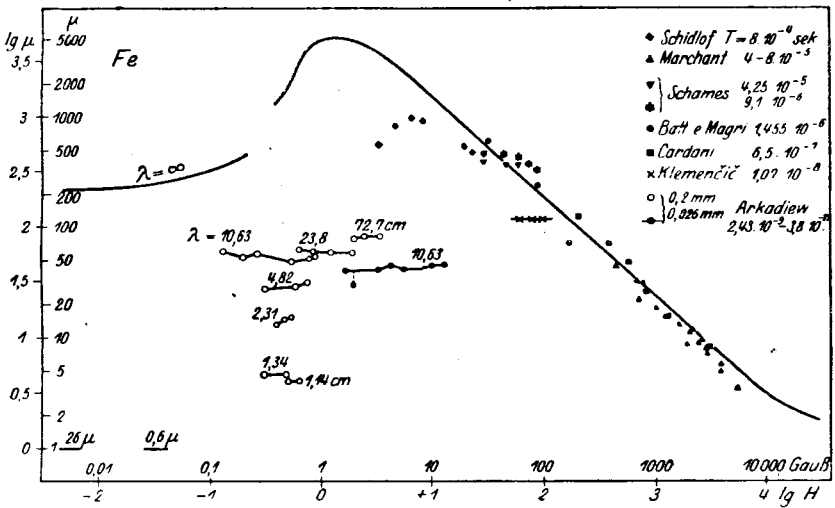


Рис. 44.

диаметра, могут обнаруживать разные магнитные спектры и разную проникаемость. Механическая обработка, намагничение, прокатка и т. д. сильно влияют на проникаемость. Более мягкое в магнитном отношении железо и в герцевых волнах, длиной 1—70 см легче намагничивается чем жесткое; отожженное и шведское более магнитны чем неотожженное или русское. На магнитных спектрах существуют два рода полос: резкие полосы, которые сохраняются на всех образцах проволоки, и менее резкие и менее устойчивые, которые легко смещаются, а на некоторых образцах иногда и отсутствуют. К числу постоянных и резких полос относятся полосы в волнах от 3—6 см и в волнах около 100 м длины.

**§ 4. Общая теория пассивных спектров.** Все те разнообразные особенности, которыми богаты электрические пассивные спектры, т. е. кривые коэффициентов прозрачности, поглощения, преломления и отражения, многие из которых были приведены в т. II и V, в главе об электромагнитной теории света, а также те своеобразные кривые, которые обнаруживают магнит-

ные пассивные спектры, рассмотренные в § 3, могут быть объяснены только определенными свойствами молекул, атомов и электронов, из которых состоит вещество, особенностями их расположения и движения. Для полного и всестороннего объяснения поведения материи и ее влияния на электромагнитное поле всех известных нам периодов, которые теперь охватываются грандиозным интервалом от крайних лучей  $\gamma$  до периодов различных глазом движений, необходимо использовать все, что мы знаем о движении структурных элементов вещества, которое так или иначе влияет на проходящую электромагнитную волну. Законы кинетической теории газов, вращения диполей, колебания и вращения электронов и ядер могут быть привлечены для объяснения этих явлений. Опыт показывает, однако, что значительная часть их в первом приближении уже может быть объяснена, если принять весьма простой закон для движения электрических и магнитных центров, из которых состоит вещество, именно закон упруго-вязкого движения. Построенная на этой гипотезе теория излагается ниже; она представляет собой схему, которая остается неизменной при целом ряде различных исходных положений. Поэтому по ней можно составить представление об общей теории пассивных спектров. Целью последней является изучение структурных элементов тела. Последние определяются пространственными и временными характеристиками. Первые имеют значение главным образом в области наиболее коротких волн, соизмеримых с размерами атомов и молекул; здесь мы их касаться не будем. Временные характеристики определяют движение структурных элементов; такими может быть, например, время свободного пути электрона или период его колебательного движения  $T_0$ . Последний может определяться массой  $x$ , упругой силой  $z$  и трением  $y$ . Влияние структурных элементов на поле волны зависит от числа их  $N$  в 1 куб. см вещества. Все эти величины  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $T_0$ ,  $N$  и др. иногда называются первичными или основными спектральными характеристиками. Они определяют собой вторичные характеристики, какими являются  $\alpha$  и  $\beta$ , см. (54) и (55). От них зависят характеристики третьего порядка  $n$ ,  $k$  и  $k'$ , см. ур. (16) и (17). Последние определяют собой коэффициент прозрачности вещества  $D$ , отражения  $K$ , см. ур. (28), среднюю проницаемость тела  $\bar{\mu}$  и др., которые являются характеристиками четвертого порядка. Характеристики пятого порядка определяют вторую степень влияния формы и размеров тела, напр. влияние размеров призмы на чистоту спектра, влияние недостаточной длины какого-нибудь образца, принимаемого за бесконечно длинный, и т. п. Нахождение величин  $D$ ,  $K$ ,  $\bar{\mu}$  и т. д. представляет собой задачу экспериментальной спектроскопии. Описательная спектроскопия или спектрография имеет целью систематику спектров и нахождение закономерностей в них. Теоретическая спектроскопия, или лучше теоретическая спектрономия, понижает порядок спектральных характеристик; в частном случае она раскрывает перед нами основные спектральные характеристики и самую природу структурных элементов тела. Таким образом, она приводит к конечной цели, которую ставит себе пассивная спектродология.

Обращаемся к вопросу о резонансе электрических и магнитных спектров. Закон упруго-вязкого движения определяется уравнением

$$x \frac{d^2 u}{dt^2} + y \frac{du}{dt} + zu = Aq, \dots \dots \dots (41)$$

где  $u$  — изменение координаты центра,  $A$  — действующее поле волны и  $Aq$  — внешняя сила. Это уравнение является общим как для отдельных центров, совершающих поступательные колебания, какими могут быть электроны и ионы, так и для центров, способных только вращаться, какими являются диполи, в частном случае электрические диполи и элементарные магниты. Значение коэффициентов в том и другом случае следующее:

Общее обозначение	Отдельные заряды.		Диполи.
$u$	Линейное смещение . . . . .	$\xi$	Угол поворота . . . . .
$x$	Масса . . . . .	$m$	Момент инерции . . . . .
$y$	Коэффициент трения . . . . .	$\gamma$	Коэффициент трения . . . . .
$q$	Заряд . . . . .	$e$	Момент диполя . . . . .
$z$	Упругая сила . . . . .	$eQ$	Направляющая сила . . . . .
$A$	Электрическое поле . . . . .	$E$	Слагающая . . . . .
			$A \sin \varphi$

Приведенное уравнение (41) было рассмотрено в учении о колебаниях магнита (т. IV, гл. VI, § 22), в теории оптической дисперсии (т. V, гл. VII, § 6), а также в теории электрических колебаний (т. V, ч. III, гл. II, § 13 и гл. VI, § 1). В отсутствии поля  $A$  диполь упруго удерживается некоторым внутренним «молекулярным» направляющим полем  $D$ , которое образует угол  $\varphi$  с направлением внешнего поля  $A$ . Поэтому действующая на диполь пара сил есть  $MA \sin \varphi$ . Для свободных колебаний центров, когда  $A=0$ , получается из (41) выражение для периода этих колебаний:

$$T_0' = 2\pi \sqrt{\frac{x^2}{xz - \frac{y^2}{4}}} \dots \dots \dots (41, a)$$

Когда трение  $y=0$ , колебания будут незатухающие с периодом

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{x}{z}} \dots \dots \dots (42)$$

Когда трение так велико, что  $T_0' = \infty$ , то

$$y = 2 \sqrt{xz}.$$

Мерой трений мы будем считать некоторое число  $\theta$ , определяемое равенством

$$y = \theta \sqrt{xz} \dots \dots \dots (43)$$

Отсюда следует, что колебания делаются аperiодическими ( $T_0' = \infty$ ) при

$$\theta = 2.$$

Если внешнее поле меняется синусоидально по закону

$$A = A_0 e^{i \frac{t}{\tau}}$$

где  $\tau = T/2\pi$ , то частицы совершают вынужденные колебательные движения с тем же периодом, но иной фазой, так что

$$u = u_0 e^{i \frac{t'}{\tau}}$$

Подставляя производные по  $t'$  в (41), получим, что

$$u = \frac{Aq}{z - \frac{x}{\tau^2} + i \frac{y}{\tau}} \dots \dots \dots (44)$$

Вводя обозначение  $v = \frac{T_0}{T}$  и подставив (43) и (42), найдем

$$u = \frac{Aq}{z} \cdot \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v}, \dots \dots \dots (45)$$

что при отдельных зарядах принимает вид (см. таблицу)

$$u = \frac{E}{Q} \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v} \dots \dots \dots (46)$$

Умножив числитель и знаменатель на  $1 - v^2 - i\theta v$ , найдем, что

$$u = \frac{Aq}{z} \cdot \frac{1 - v^2 - i\theta v}{(1 - v^2)^2 + \theta^2 v^2} \dots \dots \dots (47)$$

Подставляя  $A$  из (44), получим для действительной части  $u = u_0 \cos \frac{t'}{\tau}$

$$u = \frac{A_0 q}{z} \cdot \frac{1}{(1 - v^2)^2 + \theta^2 v^2} \left[ (1 - v^2) \cos \frac{t}{\tau} - \theta v \sin \frac{t}{\tau} \right].$$

В постоянном поле  $A_0$ , когда  $v = 0$ , смещение частицы  $u_0$  есть  $\bar{u}$ , так что

$$\bar{u} = \frac{A_0 q}{z}$$

Амплитуда в переменном поле равна

$$u_0 = \bar{u} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1 - v^2)^2 + \theta^2 v^2}} \dots \dots \dots (48)$$

Дробный множитель есть фактор резонанса. Частицы колеблются, запаздывая на фазу  $\delta$ , определяемую из равенства

$$tg \delta = \frac{\theta v}{1 - v^2} \dots \dots \dots (49)$$

**§ 5. Поляризация вещества в переменном поле.** Если в  $1 \text{ см}^3$  вещества находится  $N$  отдельных центров, то при смещении их по направлению поля на величину  $\xi$  на грани  $1 \text{ см}^2$  появится слой зарядов  $qN\xi$ , который равен поляризации  $P$  среды. Поэтому

$$P = qN\xi \dots \dots \dots (50)$$

При смещении электронов или ионов,  $\xi = u$  и  $q = e$ ; поэтому

$$P = eNu \dots \dots \dots (51)$$

Подставляя  $u$  из (46), найдем

$$P = \frac{eN}{Q} A \cdot \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v} \dots \dots \dots (52)$$

В случае диполей, образующих осью угол  $\varphi$  с направлением поля, при вращении их на угол  $u$  смещение в направлении поля будет

$$\xi = au \sin \varphi,$$

где  $a$  — расстояние заряда  $q$  от оси вращения. Диполи, образующие угол между  $\varphi$  и  $\varphi + d\varphi$ , числом  $dN$ , с зарядами  $2dN$ , дадут согласно (50) поляризацию

$$dP = 2qdNau \sin \varphi.$$

Можно себе представить, что продолжения магнитных осей всех диполей, образующих углы от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = \pi$ , распределены по поверхности некоторой сферы радиуса  $R$ , так что при равномерном распределении их

$$dN = \frac{N}{4\pi R^2} 2\pi \cdot R \sin \varphi \cdot R d\varphi = \frac{N}{2} \sin \varphi d\varphi.$$

В таком случае

$$dP = qNau \sin^2 \varphi d\varphi.$$

Величина  $u$ , см. (45, d), при диполях будет иметь вид

$$u = \frac{A \sin \varphi}{D} \cdot \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v}$$

Подставляя это в предыдущее выражение и замечая, что  $2aq = M$ , получим

$$dP = \frac{MNA}{D} \cdot \frac{\sin^3 \varphi d\varphi}{1 - v^2 + i\theta v}.$$

Интегрируя от 0 до  $\pi$ , найдем:

$$P = \frac{2}{3} \frac{MNA}{D} \cdot \frac{1}{1 - v^2 + i\theta v} \dots \dots \dots (53)$$

Сличая это выражение с (52), находим, что выражение поляризации при диполях отличается от такового при линейном смещении центров только множителем  $\frac{2}{3}$ . Обозначая множитель при дроби выражением  $k_{\infty}A$ , найдем для того и другого случая величину индукции

$$C = A \left( 1 - \frac{4\pi k_{\infty}}{1 - v^2 + i\theta v} \right).$$

Здесь выражение в скобках представляет собой комплексный коэффициент индукции, равный, согласно (11),  $\alpha - i\beta'$ , так что

$$\alpha - i\beta' = 1 + \frac{A}{1 - v^2 + i\theta v},$$

где  $A = 4\pi k_{\infty}$ . Умножая дробную часть на  $1 - v^2 - i\theta v$  и отделяя действительную часть от мнимой, получим

$$\alpha = 1 + A \frac{1 - v^2}{\theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2} \dots \dots \dots (54)$$

$$\beta' = \frac{A\theta v}{\theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2} \dots \dots \dots (55)$$

Когда поле меняется медленно, можно положить  $v = 0$  и тогда  $\alpha = 1 + A$  и  $\beta' = 0$ . Это значение  $\alpha$  соответствует бесконечно длинным волнам, почему оно обозначается  $\alpha_{\infty}$ , так что

$$\alpha_{\infty} = 1 + A = 1 + 4\pi k_{\infty} \dots \dots \dots (56)$$

На основании (8) амплитуда поляризации среды может быть представлена в виде  $P_0 = A_0 \cdot R/4\pi$ , где

$$R = \sqrt{(\alpha - 1)^2 + \beta'^2} \dots \dots \dots (57)$$

На основании (54) и (55)

$$\frac{R}{4\pi} = k_{\infty} \cdot \frac{1}{\sqrt{\theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2}} \dots \dots \dots (58)$$

так что

$$P_0 = k_{\infty} \cdot A_0 \frac{1}{\sqrt{\theta^2 v^2 + (1 - v^2)^2}} \dots \dots \dots (59)$$

Величина  $k_{\infty} A_0$  есть поляризация под действием постоянного поля напряжения  $A_0$ . Множитель при ней знакомый уже нам фактор резонанса, см. (48). Следовательно электрическая или магнитная поляризация среды может резонировать на колебания переменного поля и совершать собственные затухающие колебания с периодом  $T_0'$ , см. (41, а). Выражение  $P_0$  для электрических отдельных зарядов можно получить и непосредственно из (51) и (48), если заметить, что  $k_{\infty} = eN/Q$ .

По (7), (54) и (55) мы можем найти запаздывание поляризации в переменном поле:

$$\operatorname{tg} \delta_p = \frac{\theta \nu}{1 - \nu^2} \dots \dots \dots (60)$$

Это выражение вполне совпадает с запаздыванием фазы колеблющейся точки (49). Кривая  $R$ , представляющая собой кривую резонанса отдельной колеблющейся точки и вместе с тем резонанса поляризации вещества, представлена на рис. 45, где по оси абсциссы отложена  $\nu = \frac{1/T}{1/T_0}$ , т.е. частота внешнего поля, выраженная в частоте собственных колебаний частиц вещества. Здесь же представлены  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_c$  и др.; при построении диаграммы было принято  $A=1$  и  $\theta=0,2$ .

Если  $\theta < \sqrt{\alpha_\infty - 1}$ , то в минимуме около  $\nu = \sqrt{1 + \theta\alpha}$  может принимать отрицательные значения. Разность фаз поляризации и поля при  $\nu > 1$ , см. (60), достигает  $180^\circ$ . Индукция здесь направлена обратно полю, что и служит объяснением отрицательного значения  $\alpha$ . Здесь же, на рис. 45, представлен и тот ход рассмотренных нами раньше функций  $r \pm \alpha$  и  $r \pm \beta'$ , см. (30) и (31), который они имеют, если  $\alpha$  и  $\beta'$  обусловлены резонансом колеблющихся центров. Функции  $r \pm \alpha$  представляют собой хорошо известные в оптике кривые дисперсии и абсорпции (т. V, гл. IX, § 9). Кривые  $r - \alpha$  сходны с кривой  $\sigma'$ , см. рис. 45, а кривые  $r + \alpha$  сходны с кривой  $\alpha$ . Кривые  $r \pm \beta'$  представляют течение кажущихся проницаемостей  $\mu_k$  и  $\mu_n$ .

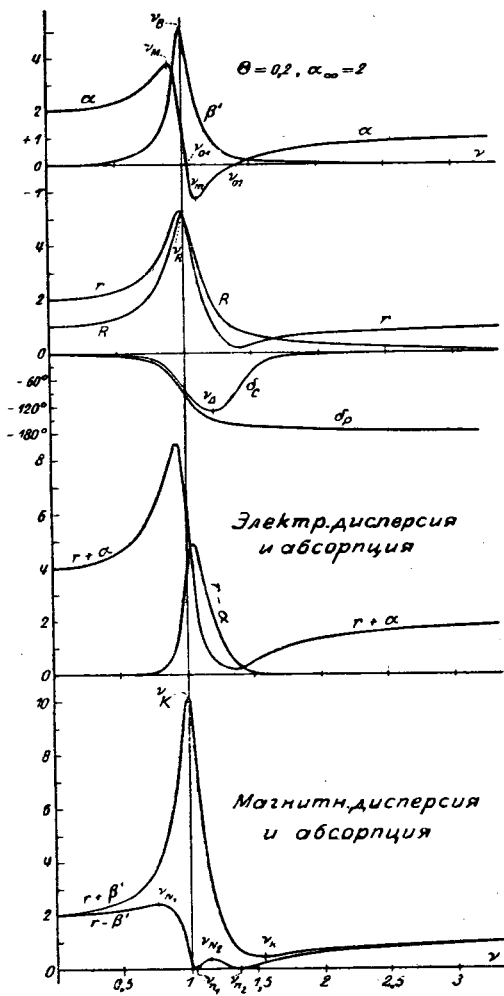


Рис. 45.

В этих кривых следует искать объяснение особенностей рассмотренных в § 3 магнитных спектров. Обратим внимание на то, что кривая  $\mu_k$  имеет 1 максимум и 1 минимум, а кривая  $\mu_n$ , при достаточно малых  $\theta$ , может иметь 2 максимума и 2 минимума.

До сих пор предполагалось, что в веществе находятся центры только одного рода. В случае центров нескольких родов, мы будем иметь парциальные значения  $A_1 = 4\pi k_{\infty 1}$ ,  $A_2 = 4\pi k_{\infty 2}$ ,  $A_3 = 4\pi k_{\infty 3}$  и т. д., которые

дадут парциальные значения  $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots$  и  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , определяемые выражениями (54) и (55). Они соответствуют центрам с различными собственными периодами  $T_1, T_2, T_3 \dots$  с разными  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$ . Суммарная проводимость такой среды есть

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \dots$$

и суммарный коэффициент индукции

$$\alpha = 1 + (\alpha_1 - 1) + (\alpha_2 - 1) + \dots$$

Они представлены на рис. 46, где принято 3 рода колеблющихся центров. Большое значение имеет тот случай, когда электрические центры

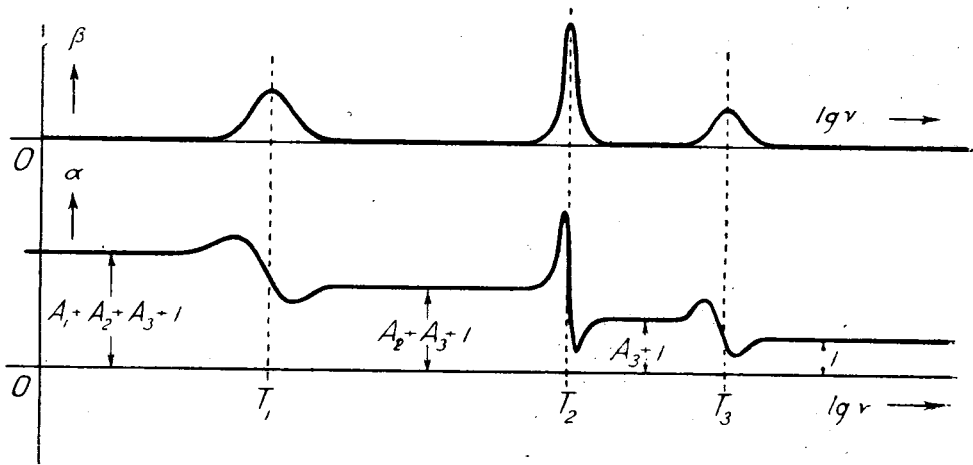


Рис. 46.

могут совершенно свободно перемещаться внутри вещества, не удерживаемые никакой упругой силой. Это случай истинных проводников, какими являются металлы и электролиты. В этом случае в ур. (41) и (45)  $z=0$ , почему на основании (51) найдем:

$$P = \frac{e^2 N}{i \frac{y}{\tau} - \frac{m}{\tau^2}} \cdot E.$$

Множитель при  $E$  есть комплексная восприимчивость  $\chi'$ . Замечая, что комплексный коэффициент индукции  $\epsilon - i\sigma' = 1 + 4\pi\chi'$ , можно найти, что

$$\epsilon = 1 - 4\pi e^2 N \frac{m}{y^2 + \frac{m^2}{\tau^2}} \quad \text{и} \quad \sigma = \frac{e^2 N y}{y^2 + \frac{m^2}{\tau^2}}.$$

Проводимость  $\sigma$  при  $\tau = \infty$  имеет значение

$$\sigma_{\infty} = \frac{e^2 N}{y} \dots \dots \dots (61)$$

$y = \frac{m}{\tau}$  при  $\sigma = \sigma_{\infty}/2$ ; соответствующее значение  $\tau$  обозначим  $\tau_0 = T_0/2\pi$ .

Пусть, далее,  $v = \frac{T_0}{T}$ ; тогда найдем

$$\sigma = \frac{\sigma_{\infty}}{1 + v^2} \dots \dots \dots (62)$$

и

$$\epsilon = 1 - \frac{2\sigma_{\infty} T_0}{1 + v^2} \dots \dots \dots (63)$$

Ход кривых  $\sigma$  и  $\epsilon$  проводника представлен на рис. 47, где абсциссой служит  $\lg r$ .

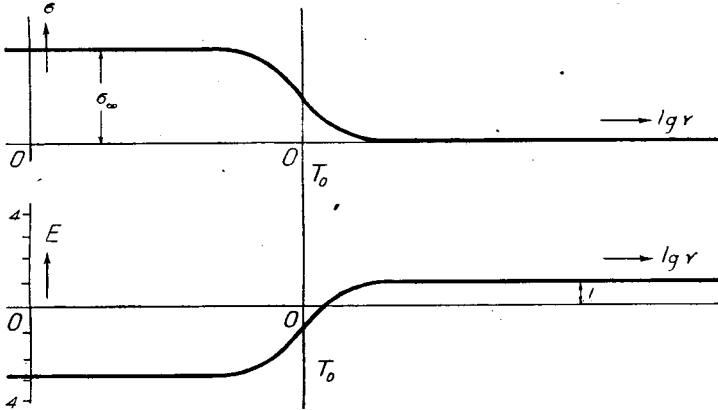


Рис. 47.

**§ 6. Схема электромагнитного спектра металлов и анализ магнитных спектров.** Изложенная теория пассивных спектров, как уже сказано, основана на элементарных предположениях, которые в целом ряде случаев дисперсии и абсорбции приводят к весьма удовлетворительному совпадению с опытом (т. V, электро-магн. теория света). Следует, однако, указать, что предположения, принятые в исходном уравнении (41), заведомо весьма далеки от истины. Особенно это касается коэффициента трения, который имеет фиктивное значение. В выражении электропроводности в постоянном поле, см. (61), мы имеем

$$\sigma_{\infty} = \frac{e^2 N}{y}$$

В т. V, гл. XVI, § 2, где излагается электронная теория металлов, для  $\sigma_{\infty}$  получается выражение

$$\sigma_{\infty} = e^2 N \frac{l}{2 m v},$$

из которого видно, что коэффициент  $y$ , характеризующий вязкость среды, в которой движется электрон, в сущности представляет собой отношение удвоенного количества движения электрона к его средней длине пути  $l$ ;

$\gamma$  должен изменить свой смысл и величину в процессах с периодом, соизмеримым с  $\frac{l}{v} = 10^{-15}$  сек. и меньшим его, т. е. при периодах более коротких, чем время свободного пути электрона между атомами. В процессах поглощения волн или их изучения, затухание центров, обусловленное величиной  $\gamma$ , по Logenz'у (т. V, гл. VII, § 7) тоже не есть результат трения электронов, которое само по себе не понятно, но результат разрушения их правильных колебаний столкновениями атомов, с которыми электроны связаны. По Planck'у затухание может быть обусловлено излучением колеблющегося центра; однако, тогда необходимо введение в ур. (41) члена с производной третьего порядка. В ур. (41) не учтено влияние смещения окружающих частиц. Наконец, все эти процессы должны регулироваться законами квантов,

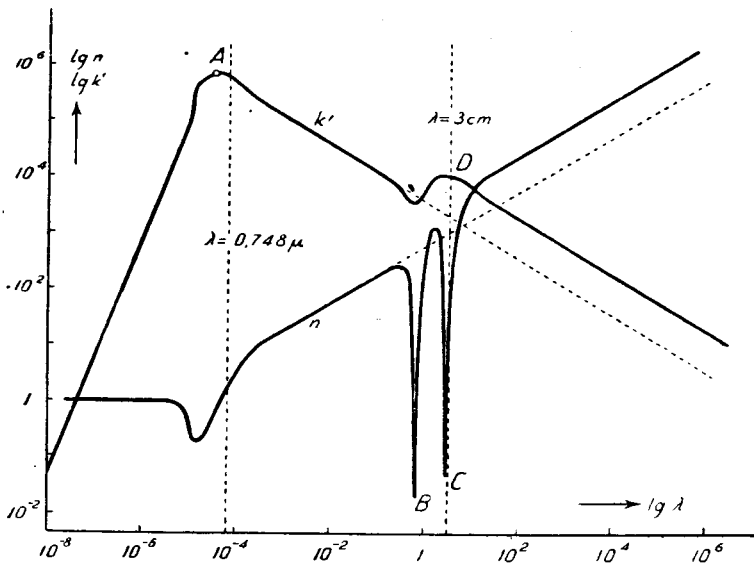


Рис. 48.

которые в изложенной теории игнорируются. Несмотря на сказанное, теория упруго-вязкого движения центров, представляющая собой классическую теорию дисперсии и абсорбции, распространенную на область магнитных явлений, дает такую схему поведения материи в электромагнитных волнах, которая часто оправдывается на опыте и разъясняет многое. Ее можно рассматривать как первое приближение к истине.

На рис. 46 мы видели общую схему изменения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta'$  вещества с несколькими родами колеблющихся центров. Эти же кривые близки к ходу величин  $r + \alpha$  и  $r - \alpha$ , см. рис. 45, след. к ходу  $n$  и  $k$  диэлектриков. Теперь мы рассмотрим общую картину изменения  $n$  и  $k'$  металлов. Показатель  $k' = \frac{2\pi k}{\lambda}$  представляет собой, согласно (14), убывание амплитуды волны с расстоянием  $z$ ; когда  $z = 1/K^1$ , то амплитуда падает до  $1/e = 37\%$  начальной. Пользуясь найденными выше выражениями

(54) и (55) для  $\epsilon$  и  $\sigma'$  металлов, можно получить следующий схематический ход  $n$  и  $k'$  ртути (рис. 43), хорошо согласующихся с наблюдениями Meier'a до точки  $A$ , лежащей в области фиолетовых лучей. Для ртути  $\mu = 1$ ,  $\sigma_{\infty} = 9,40 \cdot 10^{15}$ ,  $2\pi\tau_0 c = 0,748$  микрона, т.-е. проводимость  $\sigma$  падает до половины в области красных лучей. На рис. 48 нанесены  $lg\lambda$ ,  $lgk$  и  $lgk'$ . В областях  $\lambda$ , близких к рентгеновым лучам, уже начиная с  $\lambda = 3 \cdot 10^{-6}$  см или 300 Å, показатель преломления  $n$  делается равным 1, а  $k'$  стремительно падает, достигая весьма малых значений в области жестких рентгеновых лучей. В области инфракрасных и более длинных волн, до  $\lambda = \infty$ , ртуть, как и другие немагнитные металлы, обнаруживает прямолинейный ход  $lg$  показателей  $n$  и  $k'$ , согласно классической теории Максвелла:

$$k' = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\sigma}{T}} \text{ и } n = \sqrt{\sigma T}.$$

В области миллиметровых волн начинают обнаруживаться собственные колебания элементарных магнитов ферромагнитных металлов. Для наглядности соответствующие значения  $\mu_k$  и  $\mu_n$  на рис. 47 наложены на кривые ртути. При построении диаграммы по ур. (54) и (55) было принято  $\mu_{\infty} = 21$ ,  $\theta = 1,7$  и  $\lambda_0 = 3$  см (см. ниже). Когда  $\mu_k$  и  $\mu_n$  приобретают постоянное значение  $\mu_{\infty}$ , то кривые  $n$  и  $k'$  вновь принимают прямолинейный ход, при чем

$$k' = \frac{2\pi}{c} \sqrt{\frac{\mu_{\infty} \sigma}{T}} \text{ и } n = \sqrt{\mu_{\infty} \sigma T}.$$

Таким образом представленная кривая изображает в широком масштабе, до длинных волн радиотелеграфа и более, схему изменений  $n$  и  $k'$  воображаемого металла, имеющего одного рода электрические центры и одного рода магнитные центры.

Мы видим на такой кривой два кризиса, которые наступают в поведении ферромагнитного металла по мере уменьшения действующей на него волны: в области волн в несколько сантиметров исчезают магнитные свойства, а в световых волнах исчезает электропроводность. Начиная с волн в сотни онгстремов, проводимость  $\sigma$  уже настолько мала, а диэлектрический коэффициент  $\epsilon$  настолько близок к 1, что скорость распространения волн в металле равна их скорости в эфире.

Переходим к анализу магнитных спектров. Исследуя теоретический ход кривых  $\mu_n$  и  $\mu_k$ , а также течение функции  $s = \sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}}$ , которая пропорциональна величинам  $k'$  и  $r'$ , часто непосредственно получающимся из опыта, можно составить правила для определения, по форме спектральных кривых параметров  $\lambda_0$ ,  $\theta$  и  $\mu_{\infty}$ , характеризующих элементарные магниты. Такой анализ легко может быть произведен там, где магнитные спектры сравнительно просты, именно в области  $\lambda$  около 1—70 см. Полученные из экспериментальных кривых значения  $\lambda_0$ ,  $\mu_{\infty}$  и  $\theta$  дают возможность

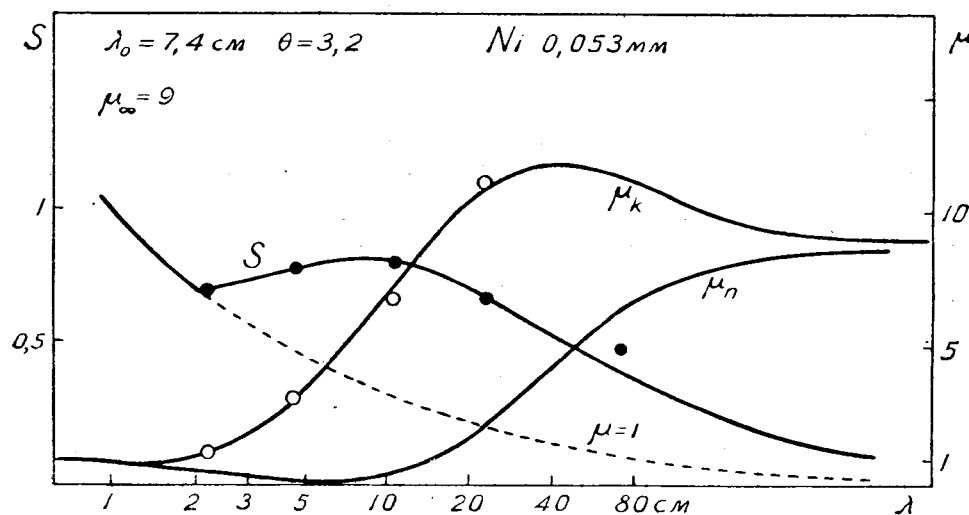
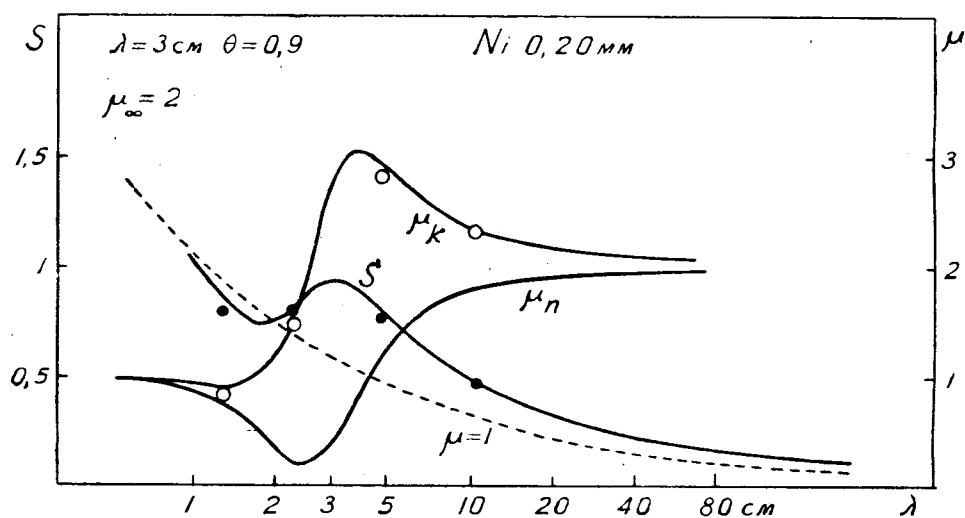
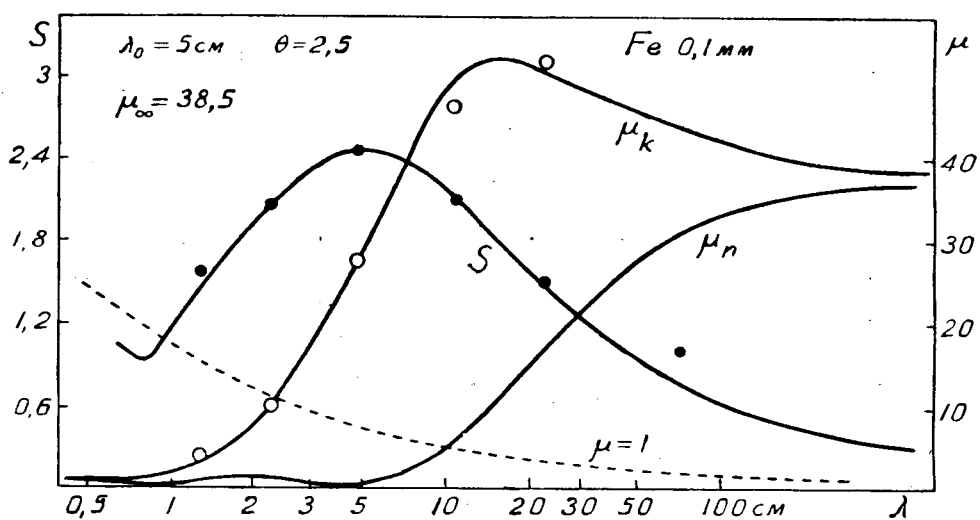


Рис. 49.

построить теоретические кривые  $\mu_n$ ,  $\mu_k$  и  $s$  (рис. 49), которые удовлетворительно согласуются с опытными точками. Вот некоторые из значений, полученных таким способом:

2 <i>b</i> мм	Н и к к е л ь .			Ж е л е з о .		
	А р к а д ь е в .		Г а н с .	А р к а д ь е в .		
	0,053	0,20	0,54	0,05	0,20	0,50
$\lambda_0$ см . . . . .	7,4	3,0	24,3	5,9	3,55	3,3
$\mu_\infty$ . . . . .	9,0	2,0	12,0	35,0	27,5	14,5
$\theta$ . . . . .	3,2	0,90	1,3	2,0	2,0	1,6
$10^{-10} \cdot \rho \text{ макс}$ . . . . .	0,50	0,55	0,5224	4,3	5,7	5,5
$10^8 \cdot a$ см . . . . .	1,12	1,28	3,11	1,49	1,01	0,92

Из этой таблицы мы видим, что значения  $\lambda_0$  и  $\mu_\infty$  разных образцов железа и никкеля весьма резко отличаются друг от друга. Обращаясь к формуле (53), легко найти, что при  $\nu = 0$

$$\mu_\infty = 1 + \frac{8\pi}{3} \frac{MN}{D}, \dots \dots \dots (64)$$

а из (42) следует, что

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{K}{MD}} \dots \dots \dots (65)$$

Магнитная проницаемость в слабых постоянных полях для различных образцов железа весьма непостоянна, меняясь от нескольких десятков до нескольких сотен. Так как нет оснований думать, что  $M$  и  $N$  в железе может быть сильно различным, то, чтобы объяснить колебания  $\mu_\infty$  в (64), приходится допустить, что в разных образцах  $D$  должно сильно различаться. В таком случае на основании (65) должен быть весьма неопределенным и собственный период элементарных магнитов, что действительно и имеет место. Наоборот, величина,  $\rho - \text{макс.}$ , т.-е.  $\rho$  при  $\lambda_0$ , а также радиус  $a$ , обнаруживают большее постоянство. Получающееся, таким образом, значение  $T_0$  представляет собственный период согласованных колебаний элементарных магнитов. О несогласованных колебаниях их, а также о вычислении по  $T_0$  их размеров, было сказано в т. IV, гл. VIII, § 15. Их диаметр (около  $2 \cdot 10^{-8}$  см) оказывается несколько меньше, чем ребро куба, который приходится на каждый атом в железе; из числа Авогадро вычисляется  $2,3 \cdot 10^{-8}$  см. По параметрам  $\mu_\infty$ ,  $\lambda_0$  и  $\theta$  может быть определено и фиктивное трение той среды, в которой они колеблются; оно оказывается в 15 раз меньше, чем внутреннее трение водорода.

Нужно, однако, заметить, что полосы магнитных спектров в области более длинных волн обусловлены, повидимому, весьма сложными причинами, которые не дают возможности там применять указанные вычисления для определения размеров колеблющихся центров. Это значит, что в области длинных волн теория упруго-вязкого движения должна быть как-то изменена или даже заменена какой-то другой теорией. R. Gans и R. Loyarte наблюдали магнитный спектр никелевой проволоки в области волн от 21,2 до 100,4 см длины и получили соответствующие параметры, относящиеся к наблюдаемой ими полосе около  $\lambda_0 = 24,3$  см; уже в этой области (см. таблицу) полученные названными наблюдателями числа дают размеры элементарных магнитов, значительно превосходящие размеры атомов.

Dorfmann сделал попытку объяснить спектральную кривую железа (рис. 41), применяя теорию квантов. Page, исходя из кинетической теории, указал путь к объяснению полосы около  $\lambda = 100$  м, найденной Введенским и Теодорчиком. От дальнейших работ следует ждать накопления экспериментального материала, который даст возможность установить закономерности в расположении полос в магнитных спектрах и дать их теоретическое объяснение. Разгадка магнитных спектров должна пролить свет на темные вопросы ферромагнетизма и на связь магнитных явлений с теорией квант.

**§ 7. Магнитная вязкость.** Резкая полоса в магнитных спектрах при  $\lambda = 100$  м была обнаружена в проволоках от 0,043 мм до 1,42 мм диаметра. Это наиболее постоянная полоса, которую мы знаем в области длинных волн. Если ее рассматривать с точки зрения упруго-вязкого движения элементарных магнитов, то приходится видеть в ней указания на собственные колебания с периодом около  $3,3 \cdot 10^{-7}$  сек. и с очень малым затуханием. Поэтому, если железо поместить в мгновенно возникающее или исчезающее магнитное поле, то можно ожидать, что собственные колебания магнитов могут обнаружиться в момент изменения поля в виде колебаний намагничения железа, которое, при отсутствии тормозящего действия токов Фуко, обнаружит затухающие периодические изменения намагничения, см. (59).

Первые опыты, имевшие целью определить время, нужное для того, чтобы намагничение железа успело возникнуть или исчезнуть, были сделаны еще Helmholtz'ем при помощи его маятника. Однако, экспериментальные средства того времени не позволили ему обнаружить запаздывания. Первый положительный результат принадлежит физиологу Gilde-meister'у, который, при помощи маятника Гельмгольца конструкции Edelmann'a, исследовал размагничивание пучков проволок, диаметром до 0,185 мм, и нашел, что они теряют половину своего магнетизма в течение времени от  $3 \cdot 10^{-6}$  до  $1,7 \cdot 10^{-6}$  сек. Введенский теоретически и экспериментально исследовал это явление. Так как оно может маскироваться замедляющим действием токов Фуко, если проволоки недостаточно тонки, то он вычислил продолжительность циркуляции токов в бесконечно длинном цилиндре, когда магнитное поле внезапно появляется или исчезает.

Его теория, вполне им подтвержденная на опытах с толстыми проволоками (до 0,1 мм диаметра), дает следующее выражение для времени изменения магнитной индукции в цилиндрической проволоке радиуса  $b$ :

$$t = 4 \pi \sigma_m b^2 \xi; \dots \dots \dots (66)$$

здесь  $\sigma_m$  — электропроводность в эл.-м. единицах CGS, а  $\xi$  определяется по следующей таблице, в которой  $\vartheta$  показывает долю индукции, на которую ко времени  $t$  успел измениться магнитный поток в проволоке:

$\vartheta$	50	70	80	90	99%
$\xi$	0,063	0,148	0,215	0,34	0,75

Проводимость железа  $\sigma_m$  обычно составляет от 7 до  $9 \cdot 10^{-5}$ , а  $\mu$  в этих случаях оказывалась равной от 100 до 200. В таком случае время изменения индукции выражается формулой

$$t = 0,176 b^2 \cdot \xi.$$

Отсюда видно, что индукция в тонких проволоках,  $2b = 0,002$  см, при отсутствии молекулярных причин, должна была бы измениться на 50% своей величины в течение времени  $t = 4,5 \cdot 10^{-8}$  сек.

В действительности, как показывают опыты Введенского, это время составляет от  $4 \cdot 10^{-7}$  до  $2,3 \cdot 10^{-6}$  сек. в зависимости от силы исчезающего магнитного поля. Это явление представлено на рис. 50. Оно называется магнитной вязкостью. Как мы видим, оно протекает действительно в течение времени, близкого к тем периодам, при которых в спектре железа обнаруживаются резкие полосы. Однако, за этой кратковременной стадией явления следует другая, более медленная, которая длится секунды, и даже минуты и дни. В этой части явление было исследовано еще Ewing'ом, Rayleigh'ем и Klemensic'ем, которые его называли также магнитным последствием. Изменения знака намагничивания при этом не наблюдалось.

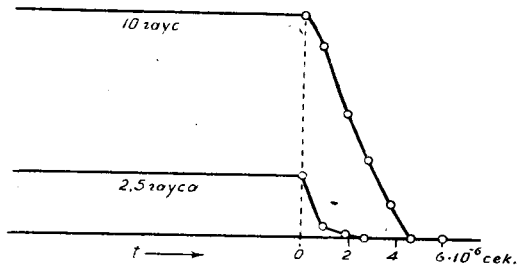


Рис. 50.

Таким образом, хотя высказанное в начале этого параграфа предположение о собственных вибрациях намагничивания пока на опыте и не оправдывается, однако процесс свободного размагничивания характеризуется действительно той же величиной, как и период, при котором наблюдается резкая полоса в магнитных спектрах. В связи с этими явлениями должно быть рассмотрено также открытое Barkhausen'ом в 1919 г. явление ступенчатого намагничивания, известное больше под названием Баргаузенского шума. Если подвесить магнит к железному, нетолстому стержню или к пучку железных полос, вложенных в катушку, то в телефоне, соеди-

ненном через ламповый катодный усилитель с катушкой, слышится шум, похожий на шорох; этот шум распадается на отдельные импульсы, когда изменение намагничивающего поля производится очень медленно (сотые гаусса в 1 сек.). Шум тем сильнее, чем железо мягче; закаленная сталь не дает почти никакого шума. Weiss и Ribaud находят, что магнитные кристаллы, как магнетит и пирротин, обнаруживают эффект почти в той же мере, как металлы. При убывании намагничения, шум, вследствие магнитного последействия, может слышаться в течение 14 сек. Gerlach, Lertes и Zschiesche рассматривают эффект Barkhausen'a как результат магнетострикции, т.е. связи намагничения с механическими натяжениями в металле. Williams и Tyndall пропускали ток из усилителя в осциллограф, что позволяло фотографировать число, величину и форму отдельных импульсов. В проволоке из кремнистой стали диаметром в 1 мм, при  $\mu = 400$  и  $\sigma_m = 2 \cdot 10^{-5}$ , Tyndall вычисляет продолжительность роста намагничения до  $\frac{1}{e}$  доли его окончательного значения, по формуле Введенского (66) равной  $3 \cdot 10^{-5}$  сек. Эта же продолжительность получается и из опыта; это указывает на то, что токи Фуко маскируют эффект. Определяя по площади импульса количество наведенного электричества и допуская, что намагничение происходит до насыщения, Tyndall вычисляет объем той частицы железа, которая своим внезапным намагничением обуславливает импульс. Объем оказывается равным  $1,7 \cdot 10^{-6}$  куб. см. Хотя этот объем и сравним с объемом кристалликов в исследованном образце, однако в других образцах не было замечено прямой связи площади импульса с размерами кристаллической структуры.

Можно думать, что магнитная вязкость и ступенчатое намагничивание стоят в связи с магнитными спектрами, и что разгадка одного из этих явлений послужит к объяснению других.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

В. Аркадьев. Ж. Р. Ф. О. 45, р. 312, 1913. Physik. Zeitschr. 14, 928, 1913. Ann. d. Phys. 65, р. 643, 1921. 66, р. 130, 1921. Zeitschr. f. Phys. 27, р. 37, 1924. Philos. Mag. 50, р. 157, 1925. «Магнитная Спектроскопия», изд. НТО, ВСНХ, 1924.

### К § 2.

В. Введенский. Труды Г.Э.Э.И, № 6, р. 39, 1925.

В. Wwedensky und В. Schillerow. Zeitschr. f. Phys. 34, р. 309, 1925.

### К § 3.

Е. Hagen und Н. Rubens. Ann. d. Phys. 11, р. 873, 1903.

В. Аркадьев. Ж. Р. Ф. О. 45, р. 46, 1913. Ann. d. Phys. 45, р. 133, 1914. 75, р. 426, 1924.

В. Gans. Ann. d. Phys. 61, р. 447, 1920. 66, 429, 1921.

В. Mie. Ann. d. Phys. 2, р. 201, 1900.

В. Аркадьев. Ж. Р. Ф. О. 44, р. 165, 1912. Ann. d. Phys. 53, 105, 1919. Труды Г.Э.Э.И. № 6, р. 142, 1925.

- A. Леонтьева.* Phys. Zeitschr. 23, 33, 1922. Труды Г.Э.Э.И, № 6, p. 119, 1925.  
*B. Корчагин.* Ann. d. Ph. 67, p. 325, 1922. Труды Г.Э.Э.И, № 6, 103, 1925.  
*G. Wüchel.* Ann. d. Ph. 73, p. 427, 1924.  
*G. Laville.* Ann. de Physique 2, p. 328, 1924.  
*H. Никитин.* Zeitschr. f. Phys. 29, 263, 1924. Труды Г.Э.Э.И, № 6, p. 94, 1925. Телегр.  
и телеф. б. пров. № 26, p. 390, 1924.  
*R. Gans und R. Loyarte.* Ann. d. Phys. 64, p. 209, 1921.  
*I. Klemencic.* W. Ann. 50, p. 456, 1893. 53, p. 707, 1894.  
*J. Zenneck.* Elektron. Schwing, p. 416, 1905.  
*Б. Введенский и К. Теодорчик.* Телегр. и телеф. б. пров. № 13, p. 248, 1922. Ann.  
d. Ph. 68, p. 463, 1922. Phys. Zeitschr. 24, 216, 1923.  
*F. Erhardt.* Ann. d. Ph. 54, p. 41, 1917.  
*R. Urbschat.* Zeitschr. f. Phys. 7, p. 260, 1921.  
*W. Kaufmann.* Phys. Zeitschr. 17, p. 552, 1916.  
*A. Battelli и L. Magri.* Rend. Lincei 15, 2, p. 63, 1900.  
*P. Cardani.* N. Cim. (4), 7, p. 229, 1898.  
*В. Аркадьев.* Ж. Р. Ф. О. 56, p. 321, 1925. 45, p. 103, 1913. Phys. Zeitschr. 14, p. 561.  
1913. 22, p. 511, 1921. Труды Г.Э.Э.И, № 6, p. 142, 1925.

К § 4.

- R. A. Millikan.* Science, 62, p. 425, 1925. Nature, dec. 1925.  
*В. Аркадьев.* Ж. Р. Ф. О. 57, p. 57, 1925.

К § 6.

- В. Аркадьев.* Ж. Р. Ф. О. 45, p. 312, 1913. Магнитная спектроскопия, p. 22, 1924.  
*W. Meier.* Ann. d. Ph. 31, p. 1017, 1910.  
*В. Аркадьев.* Ж. Р. Ф. О. 56, p. 217, 1924. Zs. f. Phys. 27, p. 37, 1924. Магнитная  
спектроскопия, добавление. 1924.  
*J. Dorfmann.* Zeitschr. f. Phys. 17, p. 98, 1923.  
*L. Page.* Phys. Rev. 21, p. 456, 1923.

К § 7.

- H. Helmholtz.* Pogg. Ann. 83, p. 505, 1851.  
*M. Gildemeister.* Ann. d. Ph. 23, p. 401, 1907.  
*Б. Введенский.* Научн. изв. Госизд., вып. III, «Физика», p. 156, 1922. Ж. Р. Ф. О.  
55, p. 1, 1923. Ann. d. Ph. 64, p. 609, 1921. 66, p. 110, 1921. Труды Г.Э.Э.И, № 6,  
p. 60, 1925.  
*J. A. Ewing.* Phil. Trans. 176, p. 589, 1885. Magnetic. induction in iron.  
*Lord Rayleigh.* Phil. Mag. 23, p. 225, 1887.  
*I. Klemencic.* W. A. 62, p. 68, и 63, p. 61, 1897.  
*A. Bernini.* N. Cim. 2, p. 291, 1911 и 3, p. 295, 1912.  
*H. Barkhausen.* Phys. Zeitschr. 20, p. 401, 1919.  
*B. Van der Pol.* Proc. Acad. Amst. 23, p. 637, 1921. 23, p. 980, 1922.  
*W. Gerloch und P. Lertes.* Zeitschr. f. Phys. 4, p. 383, 1921. Phys. Zeitschr. 22,  
p. 568, 1921.  
*P. Weiss и G. Ribaud.* Journ. d. Phys. (6), 3, p. 74, 1922.  
*K. Zschiesche.* Zeitschr. f. Ph. 11, p. 201, 1922.  
*S. R. Williams.* Ph. Rev. (2), 22, p. 526, 1923.  
*E. P. T. Tyndall.* Phys. Rev. 24, p. 439, 1924.

## ДОПОЛНЕНИЕ К ПЕРВОЙ ЧАСТИ.

### Заметка о теории Е. С. Stoner'a (1924).

В гл. III, § 1 была приведена таблица периодической системы элементов Д. И. Менделеева и указано, что числа  $N$  2, 8, 18, 32 элементов в периодах этой системы удовлетворяют равенству

$$N = 2n^2, \dots \dots \dots (1)$$

где  $n=1, 2, 3$  и  $4$ . В § 5 той же главы было впервые упомянуто об электронных слоях  $K, L, M, N, O, P$  и об их последовательной постройке прибавлением одного электрона, если идти от одного элемента к следующему по направлению возрастающих порядковых чисел. Там же было сказано об уровнях энергии, которые существуют в различных слоях и определяются на основе результатов изучения рентгеновых спектров. Число уровней в различных слоях следующее:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Слой} \dots \dots \dots K L M N O P \\ \text{Число уровней} \dots \dots \dots 1 \ 3 \ 5 \ 7 \ 5 \ 3 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

Число электронов, окружающих ядро атома, равно порядковому числу данного элемента. Каждой электронной орбите соответствуют, прежде всего, два квантовых числа: главное  $n$  и азимутальное  $k$ ; символ орбиты пишется в виде  $n_k$ . Все орбиты одного слоя имеют общее главное квантовое число, а именно:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Слой} \dots \dots \dots K L M N O P \\ \text{Главное кв. число } n = \dots 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

Азимутальное квантовое число  $k$  может иметь  $n$  значений  $k=1,2,3\dots n$ . Все орбиты, имеющие одинаковые  $n$  и  $k$ , т.е. одинаковое  $n_k$ , составляют подгруппу, так что число подгрупп в каждом слое равно главному квантовому числу  $n$  этого слоя:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Слой} \dots \dots \dots K L M N O P \\ \text{Число подгрупп } n_k: \dots \dots \dots 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

Число уровней энергии, см. (2), очевидно равно  $2n - 1$ . Слои *O* и *P* не закончены.

В гл. IV, § 1 была приведена таблица элементов, составленная Бором; она содержит указание числа электронов в каждой подгруппе для всех элементов от водорода до урана. Число это может доходить до 8.

Постройка слоев несколько раз прерывается достройкой внутренних слоев. Так, например, сперва начинается постройка слоя *N*, а затем достройка слоя *M* (от *Sc*), число электронов которого увеличивается от  $4 + 4 = 8$  до  $6 + 6 + 6 = 18$ . Слой *N* два раза подвергается достройке; при первой число электронов увеличивается от 8 до 18, при второй — от 18 до 32 (14 редких земель).

Окончательное распределение электронов по подгруппам следующее:

Слой . . . . .	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	}	. . . (5)
Подгруппы . . . . .	$1_1$	$2_1 2_2$	$3_1 3_2 3_3$	$4_1 4_2 4_3 4_4$		
Число электронов . . . . .	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8		

В гл. VI, § 3 были рассмотрены новые обозначения уровней энергии, введенные Sommerfeld'ом. Они состоят из буквы, обозначающей слой, и двух индексов, которые во всех слоях идут в порядке

$$11 \ 21 \ 22 \ 32 \ 33 \ 43 \ 44 \ . . . . . (6)$$

Общее обозначение этих индексов  $k_1$  и  $k_2$ . Таким образом каждый уровень энергии характеризуется двумя азимутальными квантовыми числами.

В октябре 1924 г. появилась обширная статья E. C. Stoner'a, который предлагает иное разделение слоев на подгруппы, чем показанное в (4); вместе с тем меняется и то распределение электронов по подгруппам, которое было показано в таблице Бора (гл. IV, § 1) и в окончательном виде в (5). Теория Stoner'a теснее связывает детали строения атомов с теми представлениями, к которым приводит разработанная систематика рентгеновых спектров. Числа электронов в подгруппах каждого электронного слоя перестают быть равными, как предполагалось по Бору, см. (5); они связываются с внутренними квантовыми числами. В то же время ясно выступает связь между уровнями энергии рентгеновых спектров и термами дублетов в видимой и ультрафиолетовой частях спектра. На эту связь впервые указал W. Grotrian (1922) и, в особенности, A. Landé (1924). В 1925 г. появилась статья A. Sommerfeld'a, весьма горячо высказавшегося за идеи Stoner'a. В статьях E. C. Stoner'a и A. Sommerfeld'a можно найти подробное изложение новой теории и многочисленные ее приложения к различным проблемам, связанным с вопросом о строении атома. Мы ограничиваемся немногими намеками.

Существенным является в новой теории разделение электронных слоев не на  $n$ , но на  $2n - 1$  подгрупп. Таким образом число подгрупп равно числу уровней энергии.

Индексы (6) уровней энергии, которые Sommerfeld в 4-ом издании своей книги «*Atombau und Spektrallinien*» обозначал буквами  $k_1$  и  $k_2$ , Landé обозначает  $k$  и  $j$ , и теми же обозначениями пользуется Stoner. Если  $A$  обозначает один из слоев  $K$ ,  $L$ ,  $M$  и т. д., то общий символ рентгеновского уровня энергии будет  $A_{kj}$ . Подгруппа характеризуется тремя квантовыми числами; главным  $n$ , одинаковым для всех подгрупп данного слоя, см. (3), азимутальным  $k$  и внутренним  $j$ . Символом подгруппы является теперь уже не  $n_k$ , но  $n_{kj}$ . Правило отбора дает для возможных спектральных линий такие пары термов, для которых разность азимутальных квантовых чисел  $k$  равна  $+1$  или  $-1$ , между тем как для внутренних  $j$  разность может равняться  $+1$ ,  $-1$  или  $0$ .

Число электронов в различных подгруппах, или, что теперь то же самое, на различных уровнях энергии равно  $2j$ . При этом число, расположение и индексы  $j$  уровней вполне соответствуют термам типичных дублетных серий дуговых спектров щелочных металлов. Sommerfeld дает следующую табличку, которая, однако, отличается от соответствующей таблички у Stoner'a обозначением дублетных термов.

$K$	$L_{11}$	$L_{21}$	$L_{22}$	$M_{11}$	$M_{21}$	$M_{22}$	$M_{32}$	$M_{33}$	$N_{11}$	$N_{21}$	$N_{22}$	$N_{32}$	$N_{33}$	$N_{43}$	$N_{44}$
$1s$	$2s$	$2p_1$	$2p_2$	$3s$	$3p_1$	$3p_2$	$3d_2$	$3d_3$	$4s$	$4p_1$	$4p_2$	$4d_2$	$4d_3$	$4f_3$	$4f_4$
2	2	2	4	2		4	4	6	2	2	4	4	6	6	8

В первой строке находятся символы уровней энергии с индексами  $k, j$  по схеме (6). Во второй строке помещены дублетные термы видимой и ультрафиолетовой частей спектра; индексы здесь равняются числам  $j$  первой строки. В последней строке помещены числа электронов в каждой из подгрупп; они равны  $2j$ . Число же подгрупп равно числу уровней энергии, т.е.  $2n - 1$ . Итак, в слое  $L$  число электронов равно не  $4 + 4$ , как предполагал Bohr, см. (5), но  $2 + 2 + 4$ ; в слое  $M$  не  $6 + 6 + 6$ , но  $2 + 2 + 4 + 4 + 6$  и т. д. Легко видеть, что в  $n$ -том слое число электронов равно

$$2 \left\{ 2 + 4 + 6 + \dots + 2(n-1) \right\} + 2n = 4 \frac{(n-1)n}{2} + 2n = 2n^2,$$

как и должно быть, см. (1), т.е. 2, 8, 18, 32.

Весьма интересно, что та «достройка» внутренних слоев (гл. IV, § 1), о которой выше было упомянуто, совершенно отпадает. По теории Stoner'a мы имеем дело не с достройкой уже существующих подгрупп, но с постройкой новых подгрупп. Так, мы имели, по Бору, в слое  $M$  для Ca (20) две подгруппы  $3_1$  и  $3_2$  с электронами  $4 + 4$  и в то же время уже два электрона подгруппы  $4_1$  слоя  $N$ . От Sc (21) начинается достройка подгрупп  $3_1$  и  $3_2$ , при чем число электронов в них растет от 4 до 6; в то же время строится подгруппа  $3_3$ , в которой также число электронов доводится до 6-ти. Всего прибавляются  $2 + 2 + 6 = 10$  электронов. В слое  $N$  происходят два раза достройки, подробно описанные в гл. IV, § 1.

По Stoner'у мы имеем в слое *M* атома кальция  $2 + 2 + 4$  электронов: в подгруппах  $3_{11}$ ,  $3_{21}$  и  $3_{22}$  и 2 электрона в подгруппе  $4_{11}$  слоя *N*. Затем, от Sc начинается не достройка этих трех подгрупп, но постройка двух новых подгрупп  $3_{32}$  и  $3_{33}$  с  $4 + 6 = 10$  электронами. Нечто аналогичное мы имеем в слое *N*. От Y (39) начинается постройка подгрупп  $4_{32}$  и  $4_{33}$ , содержащих  $4 + 6 = 10$  электронов; от Ce (58) начинается постройка дальнейших подгрупп  $4_{43}$  и  $4_{44}$  с  $6 + 8 = 14$  электронами (редкие земли). Каждый раз, когда кончается постройка какой-либо подгруппы, достигается симметрическое расположение электронных орбит, при котором полный момент количества движения всего атома, а след., по теории Landé (гл. V § 4), внутреннее квантовое число *j*, равны нулю. Как видно из вышеприведенной таблички, в третьей строке которой помещены числа электронов в подгруппах, первая подгруппа каждого слоя построена, когда в ней находятся 2 электрона. Это соответствует щелочно-земельным металлам, в спектрах которых, действительно, основной терм имеет  $j = 0$ . Мы не входим в дальнейшие подробности. L. De Broglie и A. Dauvillier (1924) разделяют слой *M* на 6, слой *N* на 10 подгрупп. Dauvillier дает следующее распределение электронов по этим подгруппам

<i>K</i>	$L_3$	$L_2$	$L_1$	$M_6$	$M_5$	$M_4$	$M_3$	$M_2$	$M_1$	$N_{10}$	$N_9$	$N_8$	$N_7$	$N_6$	$N_5$	$N_4$	$N_3$	$N_2$	$N_1$
2	2	2	4	2	2	4	2	4	4	2	2	4	2	4	4	2	4	4	4.

### ЛИТЕРАТУРА.

- E. C. Stoner. Phil. Mag. (6) 48, p. 710, 1924.  
 A. Sommerfeld. Phys. Ztschr. 1925, p. 70.  
 W. Grotrian. Ztsch. f. Phys. 8, p. 116, 1922; 18, p. 169, 1923.  
 A. Landé. Ztschr. f. Phys. 16, p. 391, 1923; 24, p. 88, 1924.  
 L. de Broglie и A. Dauvillier. J. de Phys. 6, p. 1, 1924.  
 A. Dauvillier. C. R. 178, p. 476, 1924.

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

в первой части дополнительного тома.

Стр.	41,	строка	24 св.	Напечатано	X,	должно быть	V.
>	42,	>	10 св.	>	A. A.,	> >	H. A.
>	44,	>	14 св.	>	видна,	> >	вида.
>	51,	>	15 св.	>	75,	> >	85.
>	98,	>	22 св.	>	4,	> >	4 <sub>1</sub>
>	121,	>	12 св.	>	числитель,	> >	знаменатель.
>	126,	>	2 св.	>	(н),	следует вычеркнуть.	
>	151,	>	2 св.	>	Vt.	должно быть Yt.	
>	156,	>	14 св.	После слова «электрона» вычеркнуть запятую.			
>	156,	>	15 св.	После слова «ротатора» поставить запятую.			
>	156,	>	20 св.	Напечатано (25) главы I, должно быть (20) главы II.			
>	170,	>	17 св.	>	ее,	> >	его.
>	170,	>	19 св.	>	концы,	> >	конец.
>	171,	>	2 св.	>	L,	> >	K.
>	173,	>	11 св.	>	Она,	> >	Общая яркость.
>	191,	>	12 св.	>	L(A),	> >	J(A).
>	193,	>	16 св.	>	& и S.,	> >	A. & S.
>	204,	>	8 св.	>	S. Meitner,	> >	L. Meitner.
>	214,	>	14 св.	>	вещества,	> >	величины.
>	223,	>	22 св.	>	этих длин,	> >	длин.
>	240,	>	14 св.	>	(44, с),	> >	(2, с).
>	244,	>	13 св.	>	см. (56, а),	> >	следует вычеркнуть.
>	247,	>	8 св.	>	Δа,	> >	должно быть Δλ.
>	254,	>	2 св.	>	M,	> >	T.
>	254,	>	1 св.	>	M,	> >	T.
>	262,	>	15 св.	>	и,	> >	с.
>	268,	>	5 св.	>	атома,	> >	электрона.
>	287,	>	17 св.	>	V,	> >	B.

## О Г Л А В Л Е Н И Е.

Предисловие . . . . .	СТР. 3
-----------------------	-----------

### ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

#### КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СВЕТА.

§ 1. Световые кванты . . . . .	5
§ 2. Характер борьбы двух теорий света . . . . .	9
§ 3. Принцип Доплера . . . . .	14
§ 4. Попытки построения моста между двумя теориями . . . . .	16
§ 5. Дальнейшие попытки . . . . .	22
§ 6. Явление А. Н. Compton'a . . . . .	27
§ 7. Теоретические исследования явления А. Н. Compton'a . . . . .	35
§ 8. Экспериментальные исследования явления Compton'a . . . . .	43
Литература . . . . .	48

### ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

#### ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.

§ 1. Введение. Квантовая теория Эйнштейна . . . . .	51
§ 2. Опытное подтверждение формулы Эйнштейна . . . . .	54
§ 3. Роль газов в фотоэлектрических явлениях . . . . .	64
§ 4. Селективный фотоэлектрический эффект . . . . .	68
§ 5. Фотоэлектрическая фотометрия . . . . .	74
§ 6. Некоторые опытные и теоретические исследования . . . . .	76
§ 7. Фотоэлектрическая проводимость . . . . .	84
Литература . . . . .	93

### ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ.

#### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ.

§ 1. Фотолюминесценция и закон Стокса . . . . .	98
§ 2. Фотолюминесценция в одноатомных газах. Теория . . . . .	102
§ 3. Опытное исследование фотолюминесценции в однородных газах . . . . .	106

	СТР.
§ 4. Фотолуминесценция в молекулах . . . . .	113
§ 5. Полосатые спектры фотолуминесценции . . . . .	118
Литература . . . . .	123

## ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

### РАЗЛИЧНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ БОРА И УЧЕНИЯ О КВАНТАХ.

§ 1. Химическое сродство . . . . .	124
§ 2. Химические соединения . . . . .	130
§ 3. Фотохимия . . . . .	136
§ 4. Химическая постоянная . . . . .	148
Литература . . . . .	155

## ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

### ИЗОТОПЫ.

§ 1. Радиоактивные изотопы . . . . .	157
§ 2. Открытие нерадиоактивных изотопов . . . . .	162
§ 3. Результаты работ F. W. Aston'a и A. J. Dempster'a . . . . .	171
§ 4. Сводка результатов . . . . .	179
§ 5. Спектры изотопов . . . . .	185
§ 6. Отделение друг от друга нерадиоактивных изотопов . . . . .	192
I. Перекристаллизация . . . . .	195
II. Центробежная сила . . . . .	—
III. Влияние силы тяжести . . . . .	196
IV. Фотохимический способ . . . . .	197
V. Скорость ионов при электролизе . . . . .	—
VI. Упругий удар электронов . . . . .	198
VII. Термическая диффузия . . . . .	199
VIII. Метод положительно заряженных частиц . . . . .	200
§ 7. Разделение нерадиоактивных изотопов диффузией и испарением . . . . .	—
IX. Метод диффузии . . . . .	—
X. Испарение . . . . .	202
Литература . . . . .	205

## ГЛАВА ПЯТНАДЦАТАЯ.

### СВЕРХПРОВОДНИКИ.

§ 1. Открытие сверхпроводников . . . . .	208
§ 2. Дальнейшие исследования . . . . .	214
I. Влияние растяжения на температуру скачка . . . . .	—
II. Рентгенографическое исследование сверхпроводящего свинца . . . . .	216
III. Влияние магнитного поля на сверхпроводники . . . . .	217

	стр.
IV. Непрерывный ток в однородной металлической цепи . . . . .	219
V. неподвижность токов в сверхпроводниках, подвергнутых поперечным силам . . . . .	223
VI. Ток в разомкнутой цепи . . . . .	—
VII. Сверхпроводники в периодической системе . . . . .	224
VIII. Теория сверхпроводимости . . . . .	—
IX. Работы W. Meissner'a (1925) . . . . .	—
§ 3. Добавление. О плотности жидкого гелия . . . . .	225
Литература . . . . .	226

## ГЛАВА ШЕСТНАДЦАТАЯ.

### НОВЫЙ ОПЫТ МАЙКЕЛЬСОНА 1925 г.

§ 1. Теория нового опыта Майкельсона . . . . .	227
§ 2. Описание опыта . . . . .	231
Литература . . . . .	236

## ГЛАВА СЕМНАДЦАТАЯ.

### ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СПЕКТРЫ МЕТАЛЛОВ.

§ 1. Введение. Основные формулы . . . . .	237
§ 2. Электрическая и магнитная спектроскопия . . . . .	243
§ 3. Методика магнитной спектроскопии и общие свойства магнитных спектров . . . . .	245
§ 4. Общая теория пассивных спектров . . . . .	251
§ 5. Поляризация вещества в переменном поле . . . . .	255
§ 6. Схема электромагнитного спектра металлов и анализ магнитных спектров . . . . .	259
§ 7. Магнитная вязкость . . . . .	264
Литература . . . . .	266

## ДОПОЛНЕНИЕ К ПЕРВОЙ ЧАСТИ.

ЗАМЕТКИ О ТЕОРИИ E. C. STONER'A (1924) . . . . .	268
Опечатки в первой части . . . . .	272